

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Marceau FELDEN

Attaché de recherches au C. N. R. S.

Première thèse

Application des techniques électroniques ultra hautes fréquences
à l'étude diélectrique de l'adsorption. — Cas du gel de silice

Deuxième thèse

Proposition donnée par la Faculté

Spectroscopie Hyperfréquence. — Le spectre d'inversion de l'ammoniac

Soutenues le 27 juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM. BARRIOL	<i>Président</i>
GUILLIEN	<i>Examineur</i>
AUBRY	<i>Examineur</i>
REGNIER	<i>Examineur</i>

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Marceau FELDEN

Attaché de recherches au C. N. R. S.

Première thèse

Application des techniques électroniques ultra hautes fréquences
à l'étude diélectrique de l'adsorption. — Cas du gel de silice

Deuxième thèse

Proposition donnée par la Faculté

Spectroscopie Hyperfréquence. — Le spectre d'inversion de l'ammoniac

Soutenues le 27 juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM. BARRIOL	<i>Président</i>
GUILLIEN	<i>Examineur</i>
AUBRY	<i>Examineur</i>
REGNIER	<i>Examineur</i>





Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ÉCHEVIN

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS, GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, de MALLEMANN, LONGCHAMON, OLMER, DODE, GAUTHIER.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

Professeurs :

Chimie organique.	MM. CORNUBERT
Physique	CHEVALLIER
Chimie biologique.	URION
Analyse supérieure	DELSARTE
Zoologie.	REMY
Géologie.	ROUBAULT
Chimie industrielle	GUERIN
Biologie animale	VEILLET
Botanique.	ÉCHEVIN
Chimie organique industrielle	WAHL
Chimie théorique.	BARRIOL
Physique	BIZETTE
Électronique.	GUILLIEN
Chimie physique et électrochimique.	GIBERT
Calcul différentiel et intégral.	HERVÉ
Mécanique rationnelle.	LEGRAS
Chimie biologique	DAVID
Minéralogie	BOLFA
Chimie	NICLAUSE
Physique appliquée.	FAIVRE
Chimie minérale	AUBRY
Mécanique physique	COMOLET
Génie chimique.	DUVAL
Radiogéologie	COPPENS

Maîtres de conférences :

Botanique.	MM. WERNER
Radiotechnique	FRUHLING
Physiologie	GAYET
Phytopathologie	MANGENOT
M. M. P.	LIONS
Agronomie	GARNIER
Mathématiques générales	BRUHAT
Géochimie	SADRAN
Chimie biologique	CHAPON
Physique	HADNI
Géologie de la Lorraine	HILLY
Chimie	MALAPRADE
Physico-Chimie	REGNIER
Génie chimique	LE GOFF
Minéralogie	KERN
Minéralogie appliquée	WEPPE
Physique de l'état métallique.	LERMUSIAUX
Géologie.	BERNARD
Mathématiques (propédeutique)	ARAGNOL
Mécanique appliquée	BONVALET
Chimie	BASTICK
Physique théorique et nucléaire	RENARD
Physique	M ^{me} ROIZEN

Secrétaire : M. LAPOINTE

*Ce travail est dédié à toutes les personnes
qui ont contribué à sa réalisation*

*Qu'elles reçoivent ainsi l'expression de
notre profonde gratitude*

M. F.

A mon Maître

M. J. BARRIOL

*En témoignage
de ma respectueuse reconnaissance*

APPLICATION DES TECHNIQUES ÉLECTRONIQUES
ULTRA HAUTES FRÉQUENCES
A L'ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE L'ADSORPTION
CAS DU GEL DE SILICE

par

Marceau FELDEN

Attaché de recherches au C. N. R. S.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de Nancy.

Nous sommes particulièrement heureux d'exprimer notre profonde gratitude à M. le Professeur BARRIOL pour l'intérêt permanent et le soutien qu'il nous a manifestés tout au long de ce travail. Nous l'en remercions vivement et l'assurons de toute notre reconnaissance.

Nos plus sincères remerciements vont également à M. REGNIER, Maître de Conférences, qui nous a initié à la recherche et a si souvent facilité notre travail par ses nombreuses suggestions.

M. le Professeur GUILLIEN, Directeur de l'E. N. S. E. M., a accepté de nous faire l'honneur de participer à notre jury et il a maintes fois mis à notre disposition le matériel hyperfréquence de ses laboratoires de recherche. Nous lui exprimons toute notre reconnaissance.

M. le Professeur AUBRY a bien voulu nous honorer de sa présence dans notre jury et il nous a suggéré les expériences concernant l'interprétation relative à l'acidité du gel. Nous l'assurons de toute notre reconnaissance.

Que MM. BASTICK et KHODADADI reçoivent l'expression de notre gratitude pour les nombreux conseils qu'ils nous ont donnés et l'intérêt qu'ils nous ont manifesté.

Remercions aussi le Centre National de la Recherche scientifique grâce auquel ce travail a été possible.

Enfin, que toutes les personnes qui nous ont aidés dans notre travail reçoivent l'expression de notre sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

La détermination des structures moléculaires et l'étude de l'état solide en général, posent des problèmes complexes que la physique moderne n'a pas encore entièrement résolus quoiqu'elle dispose de plus en plus de techniques nouvelles aussi puissantes que variées. La recherche théorique pure et la physico-chimie expérimentale ont largement bénéficié de l'étude de l'adsorption des gaz par les solides. Une conséquence capitale de ces travaux a été la découverte puis l'exploitation de la catalyse. Tous les solides ont la propriété d'adsorber les gaz mais si dans certains cas ce phénomène est à peine perceptible, il peut, dans d'autres, prendre des proportions considérables. C'est ce qui a lieu pour le gel de silice qui a fait l'objet de cette étude et pour lequel une structure moléculaire définitive n'a pas encore été trouvée.

L'adsorption a été découverte, il y a plus d'un siècle et elle était étudiée, jusqu'à ces dernières années, par voie purement thermodynamique à l'aide de la mesure des pressions d'équilibre ou des chaleurs d'adsorption en fonction de la quantité de gaz fixé par le corps étudié à une température donnée. Les isothermes d'adsorption ainsi obtenues, se classent en plusieurs catégories suivant leurs formes et c'est à partir de celles-ci qu'on cherche à déduire les propriétés physico-chimiques propres au système étudié.

Après de multiples recherches de classification et quelques essais de synthèse qui s'étaient révélés infructueux pour de nombreux auteurs, BRUNAUER, EMMET et TELLER [1] ont réussi, à partir de la théorie monomoléculaire de LANGMUIR [2], à mettre sous forme analytique les différentes isothermes observées; et ils ont proposé un procédé qui permet, dans la plupart des cas, de définir une « surface adsorbante » spécifique du solide considéré en calculant le volume nécessaire pour le recouvrir d'une couche considérée comme monomoléculaire.

Outre ces méthodes qui ont été très souvent utilisées, d'autres auteurs [3] ... [10], ont eu l'idée d'aborder le problème d'une manière toute différente en étudiant la variation de la permittivité du système adsorbant-adsorbé en fonction du volume de gaz fixé.

L'intérêt de cette technique est dû aux vastes possibilités tant théoriques qu'expérimentales de l'étude de la polarisation diélectrique. Elle permet, au contraire des mesures thermodynamiques, de relier des grandeurs macroscopiques telles que la permittivité, la masse moléculaire ou la densité, à certaines propriétés microscopiques comme la polarisabilité de la molécule ou son moment dipolaire qui sont inaccessibles à la mesure directe. La seule difficulté fondamentale est la connaissance du champ électromagnétique qui agit sur les charges de la molécule (champ interne). Celle-ci étant constituée de particules électrisées, on conçoit facilement que son comportement dans un champ électromagnétique puisse donner des renseignements intéressants sur sa structure, à condition d'établir des relations entre les

effets mesurés et l'édifice moléculaire. Dans ce but, un certain nombre de théories ont été élaborées dont celle de LORENTZ et LORENZ qui donnait une première approximation valable pour les corps non polaires; DEBYE [11] a approfondi le problème en tenant compte de l'orientation, sous l'action du champ, des dipôles électriques résultant d'une répartition dissymétrique des charges dans la molécule et il a donné une expression de la polarisation électrique totale qui est satisfaisante dans nombre de cas. Nous verrons dans quelle mesure ces théories ainsi que leurs perfectionnements récents (voir en particulier FROHLICH, réf. 12 et 13), s'appliquent au cas du gel de silice.

Un premier travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de Nancy, par G. KHODADADI [9] qui étudiait l'adsorption d'ammoniac par le gel de silice au moyen de méthodes radioélectriques classiques, à la fréquence de 3,2 Mhz. Il a observé des discontinuités dans les courbes donnant la variation de la constante diélectrique en fonction du volume de gaz adsorbé par du gel de silice traité dans certaines conditions. Nous nous sommes proposés de poursuivre ces travaux pour déterminer l'influence de la fréquence sur la position des discontinuités.

Nous avons commencé nos recherches à 10 000 Mhz et nous nous sommes aperçu que la littérature ne donnait que peu d'informations sur le gel pur puisque la valeur de la permittivité n'était pas mentionnée. Lorsque nous avons adsorbé de l'ammoniac, nous avons mis en évidence un phénomène nouveau et non signalé à notre connaissance. Il consiste en la décroissance de la permittivité (tant pour ϵ' que pour ϵ'') au début de l'adsorption d'ammoniac sur du gel de silice dégazé à 200 ° C. C'est cette étude qui retiendra essentiellement notre attention dans la suite de ce travail. D'autre part, nous avons trouvé une bande d'absorption électrique pour le gel pur, qui nous a permis de préciser nos connaissances sur l'état de l'eau liée au gel.

Dans une première partie, nous examinerons la propagation des champs électromagnétiques dans les guides et nous définirons la méthode de mesure employée. Nous décrirons les montages utilisés et, plus particulièrement, les cellules de mesure que nous avons réalisées et qui permettent un remplissage sous vide, ce que l'on n'avait pas encore fait à ces fréquences élevées.

Dans la deuxième partie, nous analyserons nos résultats expérimentaux et nous verrons que ceux-ci nous ont amenés à poursuivre nos recherches dans différentes voies que nous préciserons à cet effet. Nous formulerons des hypothèses d'interprétation et nous montrerons quelles conséquences pratiques peuvent être déduites en ce qui concerne la connaissance de l'état d'un gel hydraté et son acidité de surface.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DE LA MÉTHODE DE MESURE ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ

CHAPITRE I

CHOIX DE LA MÉTHODE DE MESURE

Dans cette première partie, nous allons examiner les techniques électroniques et l'appareillage utilisés dans nos recherches. La méthode de mesure et les modes opératoires ont été sélectionnés en fonction de deux critères imposés par le problème envisagé.

D'une part, l'adsorption mettant en cause des phénomènes très faibles, il faut des moyens sensibles et précis pour son étude.

D'autre part, il s'est rapidement avéré [réf. 14 et 15] qu'il était indispensable de remplir la cellule de mesure sous vide, ce qui n'avait pas été réalisé auparavant. Cette exigence créait un certain nombre de difficultés et limitait considérablement les possibilités expérimentales.

Il existe en effet un grand nombre de méthodes de mesure de permittivité en hyperfréquence. Elles sont, pour la plupart, traitées en détail dans les références 16 et 17. Les mesures par transmission sont exclues par la nécessité du remplissage sous vide. Celles qui utilisent les cavités résonnantes sont les plus sensibles mais elles s'appliquent surtout aux gaz et aux liquides qui s'accommodent d'un remplissage complet de la cavité tout en permettant à un piston d'accord de se déplacer à l'intérieur. On peut utiliser des cavités partiellement remplies mais il n'existe pas de théorie complète de ce problème et de nombreuses approximations deviennent nécessaires. D'autre part, le remplissage sous vide est très délicat. Les méthodes utilisant la propagation libre sont peu précises, peu sensibles et inapplicables ici. Enfin, la technique du bâtonnet [réf. 8] conduit dans notre problème à des variations de permittivité très faibles donc à des erreurs relatives considérables et elle n'a que peu de sensibilité.

Nous avons choisi la méthode du court-circuit fixe ou méthode de ROBERTS et VON HIPPEL [réf. 16, 17, 18].

On place l'échantillon diélectrique à l'extrémité du guide fermé par un court-circuit métallique, sa face avant étant maintenue par une mince feuille de mica perpendiculaire à l'axe du guide. Ce dispositif expérimental permet, comme nous le verrons, de remplir la cellule sous vide. De plus, cette méthode qui est sensible et précise, ne nécessite pas d'approximations théoriques ou expérimentales. Les sources d'erreurs sont peu nombreuses et bien définies à l'encontre de la plupart des autres cas. Il n'y a pas lieu d'étalonner les éléments H. F. et elle n'exige que relativement peu de matériel, ce qui est un avantage appréciable compte tenu de la faible bande passante d'une section de guide donnée.

Néanmoins, elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord la présence de la ligne fendue dans le circuit modifie légèrement la longueur d'onde dans cette section et la sonde crée quelques réflexions parasites. Toutefois, si les réglages sont convenables, le calcul [voir réf. 16, p. 480 à 496 et p. 625 à 644] montre que la précision obtenue sur les taux d'ondes stationnaires est de l'ordre de 10^{-3} , ce qui est suffisant dans nos mesures. En outre, il faut s'assurer que le cristal détecteur travaille en régime quadratique (nous reviendrons sur ce point), ceci nécessite un choix et un étalonnage de ces éléments.

L'inconvénient majeur de cette méthode est dû à la longueur des calculs qui permettent de passer des déterminations expérimentales à la valeur de la permittivité. Il est très délicat de tracer des abaques précis qui donnent directement la permittivité à partir de relations simples entre les paramètres mesurés; en effet, les variables sont trop nombreuses et elles exigent des approximations (surtout en ce qui concerne les variations de fréquence) qui enlèvent toute précision donc tout intérêt à cette méthode. Indépendamment de ce qui précède, nous verrons dans la théorie qu'il faut, au cours des calculs, résoudre une équation transcendante. Il existe à cet effet une méthode d'approximations successives mais elle est fastidieuse et peu commode à utiliser, surtout lorsqu'il faut calculer une série de valeurs voisines de la permittivité. D'autre part, cette équation contient une infinité de solutions non périodiques parmi lesquelles on doit déterminer la seule qui ait un sens physique. Il existe une méthode de résolution graphique qui donne un certain nombre, très limité, de solutions [réf. 19]. Après avoir prolongé et affiné notablement les diagrammes existants, nous avons pu faire des interpolations précises. Cette technique nous a donné entière satisfaction et elle permet d'obtenir une précision de 10^{-2} et 2.10^{-3} sur la permittivité, suivant les domaines dans lesquels les interpolations sont effectuées. L'emploi de détecteur d'ondes stationnaires étalonné n'allège que peu le travail et il introduit une source d'erreurs dans la mesure des coefficients de réflexion qui peut atteindre 50 %, de plus, les appareils commerciaux courants sont peu sensibles et instables, ils ne permettent donc pas d'obtenir la valeur des minima et leur position avec une précision satisfaisante.

Malgré ces difficultés, la très grande sensibilité de cette méthode

et sa commodité d'application dans nos recherches, ont motivé notre choix. Nous en avons essayé un certain nombre d'autres et, en particulier, celle du bâtonnet mais elles ne nous ont pas paru susceptibles d'être employées dans nos expériences.

Nous allons examiner la théorie de notre méthode de mesure et nous étudierons la propagation des ondes électromagnétiques dans les diélectriques libres et guidés.

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA MÉTHODE DE MESURE

I. — PROPAGATION DANS LES DIÉLECTRIQUES INDÉFINIS

Rappelons que dans la mesure où un milieu peut être considéré comme continu, isotrope et homogène, son comportement dans un champ électromagnétique peut être décrit par deux grandeurs scalaires complexes : la permittivité ϵ^* et la perméabilité magnétique μ^* . Ces grandeurs dépendent de l'état physique de la substance ainsi que de la fréquence de l'onde appliquée, et leur caractère complexe permet de tenir compte de la dissipation d'énergie électromagnétique dans le milieu.

Les champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{H}$ satisfont aux équations de Maxwell que nous utiliserons uniquement dans le cas de corps non conducteurs et non ferromagnétiques où elles s'écrivent (1) :

$$\text{rot } \vec{E} = - \mu^* \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \epsilon^* \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2)$$

Une transformation classique permet d'obtenir les équations de propagation pour les champs électrique et magnétique qui prennent la même forme analytique, de sorte que chacune de leurs six composantes : $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$ doit vérifier la relation :

$$\Delta F - \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = 0 \quad (3)$$

(1) Nous utiliserons le système rationalisé M. K. S. de GIORGI pour exprimer les grandeurs considérées :

$\vec{E}$ est en volts par mètre

$\vec{H}$ est en Ampères tours par mètre

Dans le vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ farad/mètre

$\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$ henry/mètre

l'impédance intrinsèque $\left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0}\right)^{-1/2} = 377$ ohms

et la vitesse de propagation $(\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = 2,99797 \cdot 10^8$ mètres/sec.

Cette équation admet des solutions particulières de la forme

$$F = F (\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta t) \quad (4)$$

dans lesquelles α , β , γ et δ sont des constantes qui vérifient la relation :

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \delta^2 \varepsilon^* \mu^* = 0$$

En choisissant $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ on a $\delta = \pm 1/\sqrt{\varepsilon^* \mu^*}$ et la relation (4) représente alors des ondes planes se propageant suivant la normale $\vec{u}$, (de cosinus directeurs α , β , γ), au plan d'onde d'équation $\alpha x + \beta y + \gamma z = \text{cte}$ avec la vitesse $1/\sqrt{\varepsilon^* \mu^*}$ dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de δ . Pour avoir une onde monochromatique de pulsation ω , il faut que le temps t figure par le facteur $e^{j\omega t}$, ce qui nous conduit à écrire la relation (4) sous la forme

$$F = F_0 e^{j\omega t - \vec{v} \cdot \vec{r}}$$

où $\vec{v}$, de longueur $2\pi/\lambda$, représente le vecteur de propagation.

L'onde se propage dans la direction du vecteur unitaire $\vec{u}$ et l'on a

$$\vec{v} = j \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{u}$$

Les champs électrique et magnétique deviennent donc pour une onde plane monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t - \vec{v} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{j\omega t - \vec{v} \cdot \vec{r}}$$

Les équations de Maxwell (1) et (2) exigent alors :

$$\vec{v} \wedge \vec{E} = \omega \mu^* \vec{H}$$

$$\vec{v} \wedge \vec{H} = -\omega \varepsilon^* \vec{E}$$

et ces relations ont pour conséquence :

$$\vec{v} \cdot \vec{E} = \vec{v} \cdot \vec{H} = \vec{E} \cdot \vec{H} = 0$$

Ces expressions traduisent le fait bien connu que dans une onde progressive, les champs électrique et magnétique sont proportionnels, donc en phase dans le temps et sont normaux entre eux et au vecteur de propagation, le trièdre $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{v})$ étant direct. Une telle onde est dite transverse électromagnétique (T. E. M.).

Explicitons ces relations dans un système d'axes rectangulaires obtenu en prenant $\vec{ox}$ parallèle au champ électrique $\vec{E}$, $\vec{oy}$ parallèle

au champ magnétique $\vec{H}$ et oz suivant le vecteur de propagation $\vec{v}$, ces vecteurs ont alors pour composantes :

$$\begin{aligned}\vec{E} &: (E_x, 0, 0) \\ \vec{H} &: (0, H_y, 0) \\ \vec{v} &: (0, 0, \gamma) \\ \vec{r} &: (0, 0, z)\end{aligned}$$

L'onde progressive dans la direction $\vec{v}$ est définie en chaque point par :

$$\begin{aligned}E_x &= E_0 e^{j\omega t - \gamma z} \\ H_y &= H_0 e^{j\omega t - \gamma z}\end{aligned}$$

et les équations de Maxwell se réduisent à

$$\begin{aligned}\gamma E_x &= j\omega\mu^* H_y \\ \gamma H_y &= j\omega\varepsilon^* E_x\end{aligned}$$

lesquelles déterminent γ par la condition de compatibilité

$$\gamma^2 + \varepsilon^* \mu^* \omega^2 = 0$$

soit

$$\gamma = j\omega\sqrt{\varepsilon^* \mu^*} \quad (5)$$

Dans le cas étudié actuellement d'une onde progressive se propageant dans un diélectrique indéfini, le rapport $Z = E_x/H_y$ est constant dans le temps et dans l'espace et il caractérise le diélectrique pour une fréquence donnée. Cette quantité

$$Z = \frac{\gamma}{j\omega\varepsilon^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} = \frac{j\omega\mu^*}{\gamma} \quad (6)$$

est appelée *impédance intrinsèque du diélectrique*.

Dans le cas général d'un diélectrique non ferromagnétique pouvant comporter des pertes, nous avons $\mu^* \simeq 1$ et ε^* étant complexe, nous lui donnerons la forme

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

Le facteur de propagation γ qui est lui-même complexe, peut s'écrire

$$\gamma = \alpha + j\beta$$

et la relation (5) nous fournit

$$\begin{aligned}\beta^2 - \alpha^2 &= \varepsilon' \omega^2 \\ 2\alpha\beta &= \varepsilon'' \omega^2\end{aligned}$$

ce qui ramène la détermination de ε' et ε'' à celle de α et β . Leur signification peut être mise en évidence en les introduisant dans l'expression de E_x qui devient

$$E_x = E_0 e^{-\alpha z} \cdot e^{j(\omega t - \beta z)}$$

Ainsi α est le facteur d'atténuation de l'onde tandis que β , facteur de phase, est lié à la longueur d'onde λ par

$$\beta \cdot \lambda = 2\pi \quad (7)$$

II. — ONDES STATIONNAIRES

Si un système d'ondes progressives passe d'un milieu 1 dans un milieu 2 différent, la surface de séparation étant un plan normal à la direction de propagation, il apparaît un système d'ondes réfléchies et un système d'ondes transmises, sauf si le milieu 2 est un conducteur parfait et la superposition des systèmes réfléchis et incidents donne des ondes stationnaires dont l'étude permet d'obtenir des informations sur les propriétés diélectriques du milieu

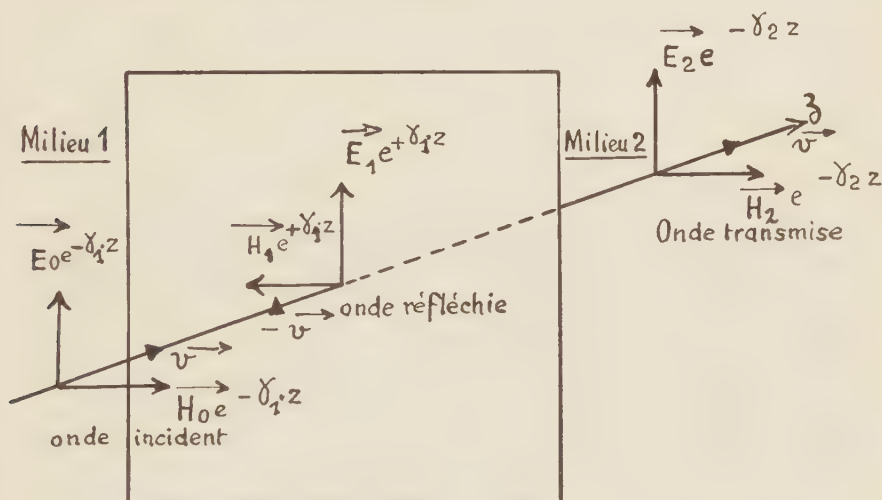


FIG. 1

Prenons l'origine $z = 0$ sur la surface de séparation des deux milieux, l'axe $\vec{oz}$ étant orienté suivant le vecteur de propagation $\vec{v}$ de l'onde incidente (soit de 1 vers 2)

Dans le milieu 1, les champs ont pour expression :

$$E_{1,x} = E_0 e^{j\omega t - \gamma_1 z} + E_1 e^{j\omega t + \gamma_1 z} \quad (8)$$

$$H_{1,y} = H_0 e^{j\omega t - \gamma_1 z} + H_1 e^{j\omega t + \gamma_1 z}$$

Dans le milieu 2, on a de même :

$$E_{2,x} = E_2 e^{j\omega t - \gamma_2 z}$$

$$H_{2,y} = H_2 e^{j\omega t - \gamma_2 z}$$

L'une quelconque des équations de Maxwell, par exemple la

première, permet d'exprimer le champ magnétique en fonction du champ électrique; d'où immédiatement :

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{j \omega \mu_1^*}{\gamma_1} \cdot H_0 = \sqrt{\frac{\mu_1^*}{\varepsilon_1^*}} H_0 \\ E_1 &= -\frac{j \omega \mu_1^*}{\gamma_1} \cdot H_1 = -\sqrt{\frac{\mu_1^*}{\varepsilon_1^*}} H_1 \\ E_2 &= \frac{j \omega \mu_2^*}{\gamma_2} \cdot H_2 = \sqrt{\frac{\mu_2^*}{\varepsilon_2^*}} H_2 \end{aligned} \quad (9)$$

La continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique, lors de la traversée de l'interface, fournit les relations :

$$\begin{aligned} E_0 + E_1 &= E_2 \\ H_0 + H_1 &= H_2 \quad \text{soit encore} \\ \gamma_1 E_0 - \gamma_1 E_1 &= \gamma_2 E_2 \end{aligned} \quad (10)$$

Enfin

$$E_1 = \frac{E_0 (\gamma_1 - \gamma_2)}{(\gamma_1 + \gamma_2)}, \quad E_2 = \frac{2 \gamma_1 E_0}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (11)$$

Ces relations sont à la base d'une méthode de mesure des caractéristiques des diélectriques. Une terminologie traduisant l'analogie entre les guides et les lignes est souvent utilisée, nous conduisant ainsi aux définitions suivantes :

a) Le rapport $E_1/E_0 = (\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2)$ qui est en général un nombre complexe, définit le facteur de réflexion $r_{0, E}$. Il existe de même un facteur de réflexion $r_{0, H} = H_1/H_0$; relatif au champ magnétique et les relations (9) nous donnent tout de suite

$$r_{0, H} = -r_{0, E}$$

b) Le rapport $E_1(z)/E_0(z)$ du champ électrique réfléchi au champ électrique incident, évidemment fonction du point considéré, constitue le facteur de réflexion de l'onde électrique $r_{E, z} = r_z$. On a immédiatement

$$r_z = \frac{E_1}{E_0} e^{2 \gamma_1 \cdot z} = r_0 e^{2 \gamma_1 \cdot z} \quad (12)$$

c) L'impédance en un point du milieu (1) est encore définie par le rapport E_{1x}/H_{1y} par analogie avec l'impédance intrinsèque dans le cas de l'onde progressive. On a alors (relations 8) :

$$Z_{(z)} = \frac{E_0 (1 + r_0 e^{2 \gamma_1 \cdot z})}{H_0 (1 - r_0 e^{2 \gamma_1 \cdot z})} = Z_1 \frac{1 + r_z}{1 - r_z} \quad (13)$$

où Z_1 est l'impédance intrinsèque du milieu (1). On en tire :

$$r_z = \frac{Z(z) - Z_1}{Z(z) + Z_1} \quad (14)$$

A l'interface, en particulier, les conditions de continuité impliquent

$$Z_2 = Z_1 \frac{1 + r_0}{1 - r_0}$$

et

$$r_0 = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (15)$$

d) Lorsque le milieu 2 est un métal, il est caractérisé par une conductibilité σ_2 élevée, on a $\varepsilon''_2 = (\sigma_2/\omega) \gg \varepsilon'_2$ et l'impédance intrinsèque du milieu (2) est donnée par

$$Z_2 = \sqrt{\frac{\mu_2^*}{\varepsilon_2^*}} \simeq \sqrt{\frac{1}{-j\varepsilon''_2}} = \sqrt{\frac{j\omega}{\sigma_2}}$$

si le milieu est non ferromagnétique ($\mu^* \simeq 1$)

On a $|Z_2| \ll |Z_1|$ d'où $r_0 \simeq -1$.

Le nombre r_0 généralement complexe, peut s'expliciter sous la forme

$$r_0 = |r_0| e^{-2j\varphi_0} \quad (16)$$

Dans le cas de la réflexion métallique, on a ainsi

$$-2\varphi_0 = \pm \pi \quad (17)$$

Si, de plus, le milieu (1) est à faibles pertes (air par exemple), nous avons pratiquement $\gamma_1 = j \cdot 2\pi/\lambda_1$ car α_1 est négligeable et les équations (8) deviennent ici

$$E_{1,x} = -2j E_0 e^{j\omega t} \cdot \sin \frac{2\pi z}{\lambda_1}$$

$$H_{1,y} = \frac{2E_0}{Z_1} E_0 e^{j\omega t} \cdot \cos \frac{2\pi z}{\lambda_1}$$

Z_1 étant ici réel, le champ électrique est en quadrature retard sur le champ magnétique. Les amplitudes varient avec la valeur de z . On a un système de nœuds du champ électrique définis par $2\pi z/\lambda_1 = k\pi$ soit $z = k\lambda_1/2$ avec k entier, séparés par des ventres qui sont les nœuds du champ magnétique. Nous remarquons alors que, à la différence des ondes progressives pour lesquelles les champs électrique et magnétique sont en phase, ils sont ici en quadrature tant dans l'espace que dans le temps. De plus, dans les ondes progressives, l'énergie moyenne est également répartie entre les deux champs alors que dans un système d'ondes stationnaires, l'énergie emmagasinée est tantôt électrique, tantôt magnétique; il y a donc oscillation de l'énergie mais pas de flux permanent.

Étude du cas où le milieu 1 est sans pertes et où le milieu 2 est quelconque

La mesure porte sur l'énergie électrique en chaque point. Compte tenu de la définition de r_0 , nous avons

$$E_{1,x} = E_0 e^{j\omega t - \gamma_1 z} (1 + r_0 e^{2\gamma_1 z})$$

avec $\gamma_1 = j \cdot \beta_1 z$. En explicitant l'amplitude et la phase de r_0 , nous avons

$$r_0 = |r_0| e^{-2j\varphi_0}$$

$$E_{1,x} = E_0 e^{j(\omega t - \beta_1 z)} \cdot [1 + |r_0| e^{2j(\beta_1 z - \varphi_0)}]$$

Le carré de l'amplitude de $E_{1,x}$ est donné par

$$|E_{1,x}|^2 = E_0^2 [1 + |r_0|^2 + 2|r_0| \cos 2(\beta_1 z - \varphi_0)] \quad (18)$$

Les déterminations expérimentales possibles sont relatives à :

a) La position des minima du champ électrique, définis par

$$2(\beta_1 z - \varphi_0) = (2n - 1)\pi$$

soit

$$\beta_1 z = \varphi_0 + (2n - 1)\pi/2$$

au lieu de $\beta_1 z' = -\frac{\pi}{2} + (2n - 1)\frac{\pi}{2}$, si l'on a un conducteur pour second milieu, d'où (fig. 2).

$$\varphi_0 + \frac{\pi}{2} = \beta_1(z - z')$$

Remarquons ici que z et z' sont négatifs; si l'on considère la valeur absolue de la distance du premier minimum à l'interface, soit $\xi = -z$, nous avons la phase du facteur de réflexion à l'interface qui est :

$$2\varphi_0 = -\pi - 2\beta_1\xi \quad (19)$$

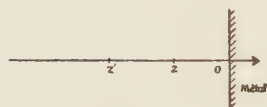


FIG. 2

b) On peut déterminer le rapport des amplitudes des maxima et des minima du champ électrique et d'après la relation (18), on obtient

$$\frac{1}{S^2} = \left| \frac{1 + |r_0|}{1 - |r_0|} \right|^2$$

Ce qui donne

$$|r_0| = \frac{1 - S}{1 + S} \quad (20)$$

Ces deux mesures permettent ainsi de connaître le module du facteur de réflexion de l'interface $|r_0|$ et sa phase à l'origine φ_0 . On a donc l'impédance à la surface de séparation des deux milieux (éq. 13)

$$Z_0 = Z_1 \frac{1 + r_0}{1 - r_0} \quad (21)$$

Méthode pratique de calcul de l'impédance Z_0 :

D'après les relations que nous venons d'établir ci-dessus, nous avons :

$$Z_0 = Z_1 \frac{1 + |r_0| e^{-2j\varphi_0}}{1 - |r_0| e^{-2j\varphi_0}} = Z_1 \frac{(S + 1) e^{j\varphi_0} + (1 - S) e^{-j\varphi_0}}{(S + 1) e^{j\varphi_0} - (1 - S) e^{-j\varphi_0}}$$

soit immédiatement

$$Z_0 = Z_1 \frac{S - j \cotg \varphi_0}{1 - j S \cotg \varphi_0} = Z_1 \frac{S - j \tg \beta_1 \xi_0}{1 - j S \tg \beta_1 \xi_0} \quad (22)$$

Si le diélectrique 2 est illimité, on a $Z_0 = Z_2$

Remarquons enfin que l'impédance intrinsèque Z_1 est connue par les relations (6) puisque pour l'air on a $\varepsilon^* \simeq 1$ et $\mu^* \simeq 1$.

Cas où le diélectrique constituant le milieu 2 est limité par un court-circuit parfait

La différence avec le cas précédent provient de l'existence d'une onde réfléchie dans le milieu 2. En conservant les mêmes axes, les formules (8) deviennent :

$$E_{1 \cdot x} = E_0 e^{j\omega t - \gamma_1 z} + E_1 e^{j\omega t + \gamma_1 z}$$

$$E_{2 \cdot x} = E_2 e^{j\omega t - \gamma_2 z} + E_3 e^{j\omega t + \gamma_2 z}$$

Les conditions aux limites, s'écrivent (éq. 10)

pour $z = 0$

$$E_0 + E_1 = E_2 + E_3$$

$$\gamma_1 (E_0 - E_1) = \gamma_2 (E_2 - E_3)$$

pour $z = +d$

$$E_2 e^{-\gamma_2 d} + E_3 e^{\gamma_2 d} = 0$$

d'où l'on tire immédiatement

$$2 \gamma_1 E_0 = E_2 (\gamma_1 + \gamma_2) + E_3 (\gamma_1 - \gamma_2)$$

$$2 \gamma_1 E_1 = E_2 (\gamma_1 - \gamma_2) + E_3 (\gamma_1 + \gamma_2)$$

$$r_0 = \frac{E_1}{E_0} = \frac{E_2 (\gamma_1 - \gamma_2) + E_3 (\gamma_1 + \gamma_2)}{E_2 (\gamma_1 + \gamma_2) + E_3 (\gamma_1 - \gamma_2)}$$

$$Z_0 = Z_1 \frac{1 + r_0}{1 - r_0} = Z_1 \cdot \frac{2 \gamma_1 E_2 + 2 \gamma_1 E_3}{2 \gamma_2 E_2 - 2 \gamma_2 E_3}$$

$$Z_0 = Z_1 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{e^{\gamma_2 d} - e^{-\gamma_2 d}}{e^{\gamma_2 d} + e^{-\gamma_2 d}}$$

$$= Z_1 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \th \gamma_2 d$$

Nous avons d'autre part

$$Z_1 = \frac{E_1}{H_1} = \frac{j \omega}{\gamma_1}$$

$$Z_2 = \frac{E_2}{H_2} = \frac{j \omega}{\gamma_2}$$

donc

$$Z_2 = Z_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

d'où encore

$$Z_0 = Z_2 \operatorname{th} \gamma_2 d \quad (23)$$

III. — PROPAGATION DES ONDES GUIDÉES

Une première méthode d'étude consiste à trouver une représentation équivalente au moyen d'un système d'ondes se propageant dans un diélectrique indéfini et elle présente l'intérêt d'être plus intuitive. De plus, elle met en évidence le lien entre la propagation dans un guide et la propagation libre.

A cet effet, envisageons un système constitué par la superposition de deux trains d'ondes progressives, de même fréquence et de même amplitude se propageant dans un plan (y, z) suivant deux directions faisant entre elles, un angle 2α (fig. 3).

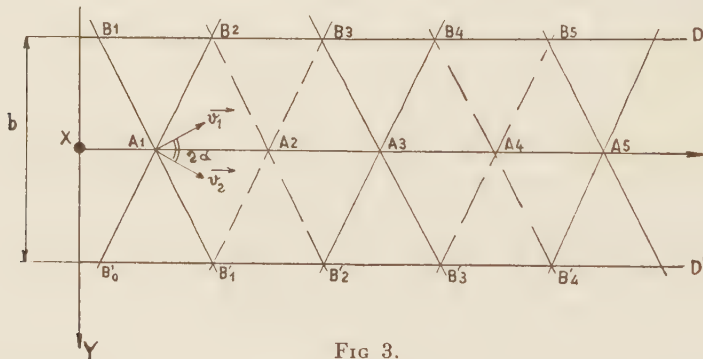


FIG 3.

Représentons les traces, sur le plan (y, z) , à un instant t donné, des plans ventraux des deux ondes en désignant par un trait continu ceux qui correspondent à un sens du champ et un trait discontinu ceux qui correspondent à l'autre sens. Le champ électrique est parallèle à $\vec{ox}$ d'après le choix de nos axes; $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ sont les vecteurs de propagation. Nous avons alors une famille de droites parallèles dont deux consécutives sont distantes de $\lambda_1/2$. Aux points d'intersection des droites en trait plein et des droites en trait discontinu les champs électriques sont égaux et de sens contraire, donc leur résultante est

nulle. Cela a lieu en des points tels que $B_1, \dots, B_1', \dots$, de même à des distances $2b, 3b, \dots$. Au cours du temps, le système subit une translation en bloc, c'est-à-dire que les points B_i, B_i' se déplacent sur des droites D, D' parallèles entre elles et à la bissectrice intérieure de l'angle 2α des deux directions de propagation. Considérons alors le champ magnétique : si l'on se réfère au système B_1, B_1', B_3 (fig. 4), le champ $\vec{H}_1$ est normal à la direction de propagation et est contenu dans le plan d'onde, de telle sorte que le trièdre $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{v})$ soit direct ; il a donc une composante suivant $\vec{oz}$ et l'on montre que l'interférence avec le champ $\vec{H}_2$ n'annule pas sa projection suivant $\vec{oz}$. Le champ magnétique a alors deux composantes : une sur $\vec{oy}$ et l'autre sur $\vec{oz}$ d'après le choix de nos axes.

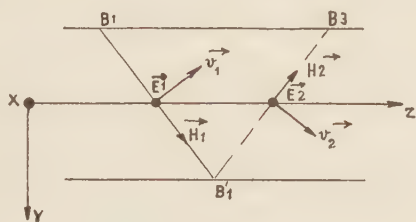


FIG. 4

La théorie prévoit que les champs électrique et magnétique doivent vérifier des conditions aux limites lorsqu'il y a changement de milieu. En particulier, le champ électrique doit être normal ou nul sur une paroi parfaitement conductrice. Dans ce cas, la composante normale du champ magnétique doit s'annuler sur la paroi et l'on montre que cette relation est une conséquence directe de la condition aux limites du champ électrique. Il suffit donc d'imposer que la composante tangentielle du champ électrique soit nulle sur la paroi pour que toutes les autres conditions soient vérifiées. Si deux plans parfaitement conducteurs sont placés perpendiculairement au plan (y, z) , leur trace coïncidant avec les droites D et D' (ou avec des droites parallèles distantes d'une longueur égale à un nombre entier de multiples de b), le système ne subit aucune modification et il se propage dans les mêmes conditions. Enfin, deux plans identiques mis parallèlement au plan (y, z) , à des distances quelconques, ne perturbent pas le système puisque le champ électrique leur est toujours perpendiculaire.



FIG. 5

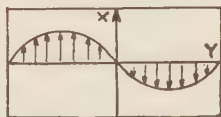


FIG. 6



FIG. 7

Nous venons de définir un tuyau à section rectangulaire susceptible de propager des ondes, c'est ce qu'on appelle un guide d'onde. Ce genre de raisonnement reste valable pour une section quelconque, un système d'ondes planes équivalentes, étant toujours définissable.

Comme nous l'avons remarqué, on peut prendre pour largeur du guide les distances $2b, 3b$, etc... et les ondes se propagent encore mais

le champ électrique varie d'une période, une période et demie, etc... suivant cette dimension.

Classification des ondes

Dans les tuyaux à section rectangulaire, nous avons défini les axes une fois pour toutes. Si le champ électrique est contenu dans le plan (x, y), nous avons $E_z = 0$ et cela nous définit les ondes transversales électriques T. E. Dans ce cas, le champ magnétique est dans le plan (y, z) et, en particulier, sa composante H_z est différente de zéro. On pourrait de même avoir le champ magnétique dans le plan (x, y) et l'on aurait $H_z = 0$, on définirait ainsi les ondes transversales magnétiques T. M. On aurait donc le champ électrique dans le plan (y, z) avec E_z différent de zéro.

Revenons aux ondes transverses électriques; nous venons de voir que le champ électrique peut présenter plusieurs demi-longueurs d'ondes suivant oy, c'est-à-dire être de la forme

$$E_x = E_0 \sin \frac{n \pi y}{b}$$

comme nous le calculerons plus tard dans un guide d'onde rectangulaire. Pour $n = 1$ on a la figure 5, pour $n = 2$ et $n = 3$, on a les figures 6 et 7. On remarque alors que n représente le nombre de demi-périodes du champ électrique sur une largeur du guide, mais rien ne nous oblige à prendre une onde uniforme par rapport à x et il est clair que toute loi du type

$$E_x = E_0 \cos \frac{m \pi x}{a} \cdot \sin \frac{n \pi y}{b}$$

convient (c'est d'ailleurs la solution générale que nous démontrerons dans la suite). C'est, par définition, une onde $TE_{m,n}$; le type d'onde que nous utiliserons est le mode TE_{01} , soit

$$E_x = E_0 \sin \frac{\pi y}{b}$$

L'onde $TE_{0,0}$ n'existe pas. On définirait rigoureusement de la même manière les ondes $TM_{m,n}$. Elles ont toutes des vitesses différentes pour une fréquence donnée, ainsi qu'une longueur d'onde de coupure variable.

Étude sommaire du mode TE_{01}

Étudions quelques propriétés relatives aux guides pour le mode TE_{01} . Les champs sont répartis comme l'indique la figure 9.

La longueur d'onde, dans le guide λ_g est différente de la longueur d'onde dans l'espace λ_1 ; en effet, reprenons la représentation équivalente initiale (fig. 10).

On a

$$\frac{\lambda_g}{2} = A_1 A_2$$

d'où immédiatement

$$\lambda_g = \frac{\lambda_1}{\cos \alpha} \quad (24)$$

de même $b/2 = B_2 H$ donc :

$$b = \frac{\lambda_1}{2 \sin \alpha} \quad (25)$$

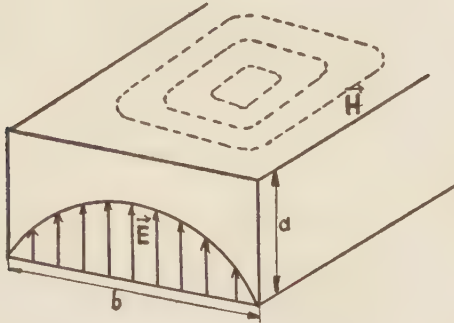


FIG. 9

(il y a une périodicité spatiale $\lambda_y' = 2b = \lambda_1/\sin \alpha$ sans qu'il y ait propagation suivant $\overrightarrow{oy}$). La vitesse de propagation dans le vide v_g ou vitesse de phase, est définie par

$$\frac{v_g}{\lambda_g} = \frac{v}{\lambda_1} \text{ donc } v_g = \frac{v}{\cos \alpha}$$

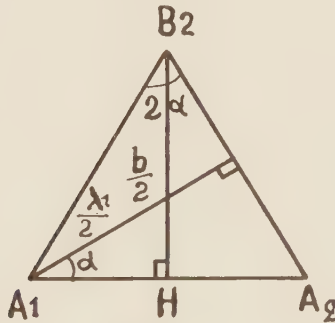


FIG. 10

Si le système équivalent se propage dans le vide ($v = c$), la vitesse de phase dans le guide v_g est supérieure à la vitesse de la lumière. Nous pouvons déterminer l'angle α des deux ondes par la relation $\sin \alpha = \lambda_1/2b$ (25) et, en particulier, dans le cas étudié ici, il faut

λ_1 inférieur ou égal à $2b$, ce qui met en évidence l'existence d'une longueur d'onde de coupure λ_c , définie par

$$\lambda_c = 2b \quad (26)$$

au delà de laquelle aucune onde ne peut plus se propager dans le guide. Ceci étant indépendant du diélectrique envisagé, le guide joue le rôle de filtre passe haut.

Des relations (24), (25) et (26), on tire la relation fondamentale

$$\frac{1}{\lambda_1^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2} \quad (27)$$

qui nous sera utile par la suite puisqu'elle permet de déterminer la longueur d'onde dans le guide λ_g à partir de la mesure de la longueur d'onde dans le vide λ_1 . Elle s'écrit encore

$$\frac{1}{\lambda_1^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{4b^2} \quad (28)$$

Étude générale des ondes guidées

La méthode la plus rationnelle pour étudier la propagation des ondes dans les guides, consiste à résoudre les équations de MAXWELL en considérant les conditions aux limites, c'est-à-dire sur les parois. Nous allons vérifier que ces équations admettent encore des solutions ayant la forme d'ondes progressives se propageant le long du guide, c'est-à-dire que les différentes composantes des champs doivent être de la forme (1)

$$F(x, y, z, t) = f(x, y) e^{j\omega t - \gamma' z}$$

Les équations de MAXWELL s'écrivent alors

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} + \gamma_1' E_y = -j\omega\mu^* \cdot H_x \quad (29)$$

$$-\gamma_1' E_x - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -j\omega\mu^* \cdot H_y \quad (30)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -j\omega\mu^* \cdot H_z \quad (31)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} + \gamma_1' H_y = j\omega\epsilon^* \cdot E_x \quad (32)$$

$$-\gamma_1' H_x - \frac{\partial H_z}{\partial x} = j\omega\epsilon^* \cdot E_y \quad (33)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = j\omega\epsilon^* \cdot E_z \quad (34)$$

(1) Les paramètres non ponctués ont pour objet les diélectriques indéfinis. Les paramètres ponctués correspondent alors aux diélectriques guidés et les indices inférieurs sont relatifs à des milieux différents avec, en général de l'air pour milieu 1. Nous remarquerons que λ_1' , longueur d'onde dans le guide rempli d'air, est plus communément appelée λ_g , notation que nous aurons à employer.

On a, de plus, comme conséquence, les deux relations suivantes

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} - \gamma_1' E_z = 0 \quad (35)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} - \gamma_1' H_z = 0 \quad (36)$$

Cet ensemble d'équations permet d'exprimer les différentes composantes des champs électrique et magnétique en fonction de E_z et de H_z ; en effet, des équations (30) et (32), on tire

$$k^2 E_x = -j \omega \mu^* \frac{\partial H_z}{\partial y} - \gamma_1' \frac{\partial E_z}{\partial x} \quad (37)$$

$$k^2 H_y = -\gamma_1' \frac{\partial H_z}{\partial x} - j \omega \epsilon^* \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (38)$$

où l'on a posé

$$k^2 = \gamma_1'^2 - \gamma_1^2 \quad (39)$$

de même on a, avec les équations (29) et (33) :

$$k^2 E_y = j \omega \mu^* \frac{\partial H_z}{\partial x} - \gamma_1' \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (40)$$

$$k^2 H_x = -\gamma_1' \frac{\partial H_z}{\partial x} + j \omega \epsilon^* \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (41)$$

en portant ces valeurs dans les équations (35) et (36), on a finalement

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + k^2 E_z = 0 \quad (42)$$

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} + k^2 H_z = 0 \quad (43)$$

Ce système de six équations est équivalent au précédent. Sous cette forme, il apparaît que l'on doit d'abord chercher les composantes E_z et H_z des champs, les autres s'en déduisant ensuite. L'indépendance des équations (42) et (43) conduit à envisager deux cas limites particulièrement importants :

le premier correspond à $E_z \equiv 0$, c'est-à-dire que le mode est transverse électrique (T. E.) comme nous l'avons vu précédemment;

le second a lieu quand $H_z \equiv 0$, de même il est transverse magnétique (T. M.).

Nous étudierons le premier cas d'une manière plus détaillée parce qu'il est le plus important dans la pratique.

Le système prend la forme :

$$\begin{aligned} k^2 E_x &= -j \omega \mu^* \frac{\partial H_z}{\partial y} \\ k^2 E_y &= j \omega \mu^* \frac{\partial H_z}{\partial x} \\ k^2 H_x &= -\gamma_1' \frac{\partial H_z}{\partial x} \\ k^2 H_y &= -\gamma_1' \frac{\partial H_z}{\partial y} \end{aligned} \quad (44)$$

Étudions le champ magnétique et pour cela, déterminons sa composante H_z qui est obtenue par résolution de l'équation (43) qui devient

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} + k^2 H_z = 0$$

Une méthode de résolution classique consiste à chercher des solutions particulières avec séparation des variables, elle exige donc un champ magnétique H_z de forme :

$$H_z = f(x) \cdot g(y) e^{j\omega t - \gamma_1' z}$$

ce qui conduit aux relations :

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = -\alpha^2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} = -\beta^2$$

les constantes α et β étant liées par l'égalité

$$\alpha^2 + \beta^2 = k^2$$

Les solutions réelles de H_z doivent donc être de la forme

$$H_z = H_0 \cos(\alpha x + \psi_1) \cos(\beta y + \psi_2) e^{j\omega t - \gamma_1' z}$$

Les constantes sont déterminées par les conditions aux limites qui exigent que le champ électrique soit nul aux points O, A et B (fig. 11), ce qui se traduit pour le champ magnétique par la nécessité d'avoir une dérivée normale $\partial H_z / \partial n$ nulle sur les parois, c'est-à-dire

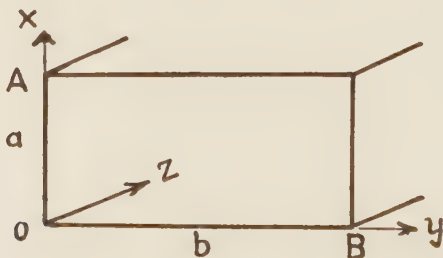


FIG. 11

que nous avons $\partial H_z / \partial y = 0$ au point O et au point B; la première condition nous donne $\psi_2 = 0$ et la seconde exige que $\beta b = n \pi$, de même nous avons $\partial H_z / \partial x = 0$ au point O et au point A, d'où $\psi_1 = 0$ et $\alpha a = m \pi$.

Nous avons donc

$$H_z = \left[H_0 \cos \frac{m \pi x}{a} \cos \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

ce qui nous donne finalement, par résolution du système d'équations (44)

$$E_x = \left[\frac{j \omega \mu^*}{\gamma_1'^2 - \gamma_1^2} H_0 \frac{n \pi}{b} \cdot \cos \frac{m \pi x}{a} \cdot \sin \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

$$E_y = \left[\frac{-j \omega \mu^*}{\gamma_1'^2 - \gamma_1^2} H_0 \frac{m \pi}{a} \cdot \sin \frac{m \pi x}{a} \cdot \cos \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

$$E_z = 0$$

$$H_x = \left[\frac{\gamma_1'}{\gamma_1'^2 - \gamma_1^2} H_0 \frac{m \pi}{a} \cdot \sin \frac{m \pi x}{a} \cdot \cos \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

$$H_y = \left[\frac{\gamma_1'}{\gamma_1'^2 - \gamma_1^2} H_0 \frac{n \pi}{b} \cdot \cos \frac{m \pi x}{a} \cdot \sin \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

$$H_z = \left[H_0 \cos \frac{m \pi x}{a} \cdot \cos \frac{n \pi y}{b} \right] e^{j \omega t - \gamma_1' z}$$

Nous avons, en outre

$$k^2 = \pi^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right) = \gamma_1'^2 - \gamma_1^2 \quad (45)$$

Si nous supposons, en particulier, que le milieu diélectrique 1 est sans pertes (cas de l'air), nous avons $\gamma_1 = j 2 \pi / \lambda_1$, ce qui nous montre que γ_1' est, soit réel, soit imaginaire pur, ce dernier cas étant le seul susceptible de correspondre à une propagation. Il s'introduit alors une longueur d'onde apparente dans le guide, λ_g définie par

$$\gamma_1' = j \cdot \frac{2 \pi}{\lambda_g}$$

et l'on a alors

$$-\frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_1^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)$$

On a toujours $\lambda_g > \lambda_1$ pour que la propagation soit possible, la plus petite valeur de λ_g correspondant à cet effet, interviendra (dans le cas où $a < b$), en prenant $n = 1$ et $m = 0$, d'où l'on retrouve la relation (28)

$$\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{4b^2}$$

Il apparaît alors une fréquence de coupure et la condition de propagation devient

$$\lambda_1 < 2b$$

dans le cas général, on a

$$\frac{1}{\lambda_c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right) \quad (46)$$

La loi de propagation d'une onde transverse électrique dans un guide a une forme très voisine de la loi de propagation dans un milieu indéfini. La dépendance de la position est la même lorsqu'on se déplace parallèlement à l'axe du guide; les conditions aux limites sont de ce fait les mêmes. La seule différence, sans importance ici, concerne la modulation du champ électrique dans le plan de section du guide.

Il en résulte que les formules obtenues dans le cas du milieu indéfini sont transposables ici, à la réserve près que γ' remplace γ .

MÉTHODE DE MESURE

La méthode de mesure consiste à observer le système d'ondes stationnaires lorsque l'extrémité du guide, fermée par un court-circuit, est remplie d'un diélectrique (2) de longueur d que l'on veut étudier (fig. 12). On détermine alors :

a) Le rapport de la puissance détectée par un cristal relié à une sonde sur une ligne fendue qui donne les maxima et minima du champ dans le milieu (1)

soit

$$\frac{1}{S} = \sqrt{\frac{D \text{ max.}}{D \text{ min.}}} = \frac{E \text{ max.}}{E \text{ min.}}$$

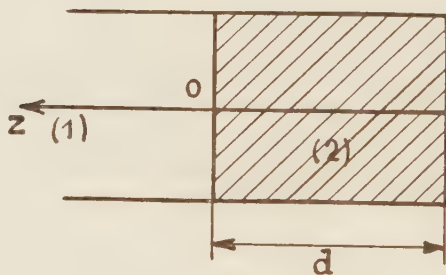


FIG. 12

b) La distance z_0 (en valeur absolue) du 1^{er} minimum au point 0 pris comme origine.

Ces deux grandeurs expérimentales permettent de déterminer le facteur de réflexion en 0 par les relations :

$$r_0 = |r_0| e^{-2j\varphi_0}$$

avec

$$|r_0| = \frac{S - 1}{S + 1}$$

$2 \varphi_0 = -\pi - 2 \beta_1' \cdot z_0$ d'après les relations (19) et (20).

Déterminons maintenant les impédances :

1° A partir des mesures de S , z_0 et Z_1' , impédance intrinsèque du guide rempli de diélectrique 1, on déduit l'impédance Z_0' au point O, par la relation (22) qui est ici

$$Z_0' = Z_1' \frac{S - j \operatorname{tg} \beta_1' \cdot z_0}{1 - j S \operatorname{tg} \beta_1' \cdot z_0} \quad (47)$$

2° Étant donné Z_0' , on calcule l'impédance caractéristique Z_2' du guide rempli du diélectrique (2), par la relation (23)

$$Z_0' = Z_2' \operatorname{th} \gamma_2' d. \quad (48)$$

Ces relations sont en général utilisées en prenant l'air pour milieu (1); il en résulte que α_1' est négligeable, ce qui donne $\beta_1' = 2 \pi / \lambda_1'$ ($\lambda_1' = \lambda_g$) à l'aide de la longueur d'onde dans le guide, mesurée directement par la ligne fendue ou déterminée par la relation (28), dans laquelle on connaît la longueur d'onde dans le vide λ_1 , par l'onde-mètre.

Par ailleurs γ_2' est obtenu par la relation (45) qui donne dans le milieu (2)

$$\gamma_2'^2 = \gamma_2^2 + \left(\frac{m \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n \pi}{b} \right)^2$$

et nous avons aussi dans le milieu (1)

$$\gamma_1'^2 = \gamma_1^2 + \left(\frac{m \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n \pi}{b} \right)^2$$

Expérimentalement, on détermine $\gamma_1' = j \beta_1' = j \frac{2 \pi}{\lambda_1'}$; de même on a directement $\gamma_1 = j \beta_1 = j \cdot \frac{2 \pi}{(\lambda_1)_{\text{air}}}$ puisqu'on connaît la longueur d'onde dans l'air λ_1 comme on l'a vu ci-dessus [$(\lambda_1)_{\text{air}} = (\lambda_1)_{\text{vide}}$]

On en déduit

$$k^2 = \left(\frac{m \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n \pi}{b} \right)^2$$

ce qui permet d'obtenir γ_2 si l'on a γ_2' qu'il faut donc chercher.

Pratiquement, l'impédance Z_2' est liée au facteur de propagation γ_2' par les relations (6) qui nous donnent

$$Z_2' = \frac{j \omega \mu^*}{\gamma_2'}; \text{ de même on a } Z_1' = \frac{j \omega \mu^*}{\gamma_1'} = \frac{\omega \mu^* \lambda_{g1}}{2 \pi}$$

On a finalement avec les relations (47) et (48)

$$\frac{\text{th } \gamma_2' \cdot d}{\gamma_2' \cdot d} = -j \frac{\lambda_{g,1}}{2 \pi \cdot d} \cdot \frac{S - j \text{tg } \frac{2 \pi}{\lambda_{g,1}} z_0}{1 - j \cdot S \text{tg } \frac{2 \pi}{\lambda_{g,1}} z_0}$$

Le deuxième membre étant connu, on peut en tirer γ_2' par résolution, ce qui se fait généralement en mettant l'expression ci-dessus sous la forme :

$$-j \frac{\lambda_{g,1}}{2 \pi d} \frac{S - j \text{tg } \frac{2 \pi z_0}{\lambda_{g,1}}}{1 - j S \text{tg } \frac{2 \pi z_0}{\lambda_{g,1}}} = C e^{j \psi}$$

On met $\gamma_2' \cdot d$ sous la forme

$$\gamma_2' d = T \cdot e^{j \tau}$$

ce qui conduit à résoudre en T et τ , l'équation transcendante

$$\frac{\text{th } T e^{j \tau}}{T e^{j \tau}} = C e^{j \psi}$$

Les méthodes les plus employées étant basées sur la résolution graphique, les diagrammes de VON HIPPEL (19) sont les plus commodes et les plus précis quand il y a des séries de points à calculer. Il existe aussi une méthode d'approximations successives mais elle est longue et fastidieuse, donc peu adaptée au genre de problème que nous avons envisagé (réf. 12, p. 150).

La résolution permettant de connaître γ_2' , on en tire le facteur de propagation γ_2 dans le diélectrique indéfini (2), par la relation

$$\gamma_2^2 = \gamma_2'^2 + \gamma_1^2 - \gamma_1'^2 = -\omega^2 \varepsilon_2^* \mu_2^*$$

d'où l'on a

$$\varepsilon_2^* = \frac{1}{\omega^2 \mu_2^*} [-\gamma_2'^2 + k^2]$$

or, nous avons vu que

$$\gamma_1^2 = \gamma_1'^2 - k^2 = -\varepsilon_1^* \cdot \mu_1^* \omega^2$$

nous avons par ailleurs :

$$\gamma_1'^2 = -\frac{4 \pi^2}{(\lambda_{g,1})^2}$$

$$\varepsilon_1^* \mu_1^* \omega^2 = \frac{4 \pi^2}{(\lambda_{g,1})^2} + k^2$$

d'où finalement, si le milieu n'est pas ferromagnétique ($\mu_1^* \simeq \mu_2^* \simeq 1$)

$$\varepsilon_2^* = \varepsilon_1^* \frac{k^2 - \gamma_2'^2}{k^2 + \frac{4 \pi^2}{(\lambda_{g,1})^2}}$$

ou encore, avec la relation (46)

$$\varepsilon_2^* = \varepsilon_1^* \frac{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_2'}{2\pi}\right)^2}{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_{g,1}}\right)^2}$$

ce qui nous donne ε' et ε'' en identifiant les parties réelles et imaginaires. Cette théorie est extraite des références 16 à 31.

Nous venons d'examiner le principe de la méthode de mesure. Sa mise en œuvre comporte un point délicat; il est en effet difficile de déterminer la distance z de la face avant du diélectrique à la sonde, d'autant plus que la feuille de mica est susceptible d'une légère déformation quand le vide est fait dans la cellule. Il faut donc procéder autrement en pratique. Nous ne connaissons pas le facteur de phase β_2' dans le diélectrique mais nous pouvons opérer de la manière suivante : notons la position D_r d'un minimum du champ électrique sur la ligne fendue, la cellule étant vide. Lorsque nous introduisons le diélectrique, ce minimum se déplace et se trouve en une nouvelle position D . Le déplacement $\Delta d = |D - D_r|$ est uniquement dû au fait que dans la cellule, la longueur d'onde qui était λ_1' devient λ_2' en présence de diélectrique. Appliquons la relation (19) à la face avant de la cellule (feuille de mica) quand elle est vide, on a alors

$$2\varphi_0 = -\pi - 2\beta_1' \cdot d$$

(Rappelons que d est la longueur de la cellule).

Si la cellule est remplie de diélectrique, cette relation devient

$$2\varphi_0 = -\pi - 2\beta_1' (d - \Delta d)$$

et le facteur de réflexion r_0 de la face avant du diélectrique s'écrit :

$$r_0 = |r_0| e^{-2j\varphi_0}$$

(nous avons vu comment déterminer $|r_0|$ à partir du taux d'ondes stationnaires). La première des relations (22) est

$$Z_0' = Z_1' \frac{1 + |r_0| e^{-2j\varphi_0}}{1 - |r_0| e^{-2j\varphi_0}}$$

elle nous donne Z_0' (puisque $Z_1' = \frac{\omega \cdot \mu \cdot \lambda_{g,1}}{2\pi}$ d'après les relations (6))

et l'on obtient la permittivité en poursuivant les calculs de la même manière à partir de la relation (48).

La mesure est ainsi plus simple et revient à déterminer avec précision la position d'un minimum du champ puis son déplacement quand on remplit la cellule. Parmi les diverses techniques permettant d'obtenir ces résultats avec une bonne précision, nous avons choisi la méthode du double minimum [réf. 16, 17 et 22] que nous avons légèrement modifiée en prenant des multiples du champ électrique minimum, mesurables sur le galvanomètre (c'est-à-dire inférieurs à 150 μ A).

L'abscisse de ce minimum était localisée par une série de trois à six mesures différentes qui donnaient des résultats reproductibles quand la fréquence était stable. La valeur trouvée était chaque fois vérifiée par mesure directe (laquelle est nécessairement moins précise mais cette précaution évite certaines erreurs comme par exemple le dédoublement d'un minimum par suite d'une légère réflexion parasite ou d'un mauvais fonctionnement du cristal, etc...). Nous n'avons pas utilisé la méthode des points d'inflexion qui consiste à prendre la valeur moyenne du champ électrique de part et d'autre d'un minimum. En effet, les cristaux présentant parfois de l'hystères, il est préférable de travailler à faible puissance.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ÉLECTRONIQUE TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Examinons maintenant, avec quelques détails, les montages électroniques utilisés et les techniques expérimentales relatives aux mesures hyperfréquences. Le chapitre suivant sera consacré à l'adsorption et au traitement du gel de silice .

Sources d'énergie hyperfréquence

Ce sont des klystrons du type reflex, à cavité incorporée et à réglage manuel de fréquence par déformation mécanique du circuit résonnant. On trouvera une description détaillée de leur mode de fonctionnement dans le tome 7 des références 21. La fréquence est réglée assez grossièrement par déformation de la cavité puis elle est affinée par variation de la tension du réflecteur. Le faisceau U. H. F. peut être modulé en amplitude par superposition sur le réflecteur d'une tension constituée de signaux rectangulaires basse fréquence. La même technique utilisant une tension en « dents de scie » donne une modulation en fréquence.

Les principaux types de klystrons que nous avons utilisés sont les suivants :

Klystrons	Fréquences	Guides
TH 2726 C	2.700 à 2.960 Mhz	CNET λ 7
RK 2 K 25 et 723 A/B	8.200 à 9.660 Mhz	RG 52 U
QK 414	9.660 à 10.250 Mhz	RG 52 U
QK 306	18.000 à 22.000 Mhz	RG 53 U
2 K 33	22.000 à 25.000 Mhz	RG 53 U
QK 289	27.270 à 30.000 Mhz	RG 96 U
KL 2T1 et KL 2T2	33.000 à 39.000 Mhz	RG 96 U

Guides d'onde :

Sauf à 3 000 Mhz où une partie de l'installation (jusqu'à la ligne de mesure) comporte des câbles coaxiaux, les divers éléments sont constitués de guides d'onde de section rectangulaire qui fonctionnent dans le mode TE₀₁. Leurs dimensions varient suivant la fréquence et leur appellation courante est donnée dans le tableau précédent. Ils sont recouverts, à l'intérieur, d'une mince pellicule d'or ou d'argent pour rendre le coefficient d'atténuation α le plus faible possible dans le guide rempli d'air. Les jonctions sont faites par des brides de raccord qui créent des discontinuités. C'est pourquoi, il faut intercaler alternativement des brides à piège (nous avons utilisé certains éléments de marque De Mornay Bonardi qui n'en sont pas munis) qui comportent une gorge circulaire de rayon et de profondeur telle qu'aucun courant ne passe à la jonction. On peut également avoir une bonne continuité si la pression de contact est élevée sur deux surfaces soigneusement rectifiées.

Atténuateurs :

Ils sont de deux types :

1° Les atténuateurs réactifs constitués d'un guide d'onde fonctionnant à une fréquence inférieure à la fréquence de coupure. Les champs décroissent exponentiellement le long des parois;

2° Les atténuateurs résistifs qui absorbent, sous forme calorifique, une partie de l'énergie électro-magnétique incidente.

La plupart de ceux que nous avons utilisés sont calibrés et de type résistif. Le klystron doit être isolé du reste du montage par une atténuation (1) supérieure à 10 décibels pour éviter que les réflexions parasites ne modifient sa fréquence. Il en est de même de l'ondemètre et de la ligne de mesure. Une puissance suffisante est donc requise pour obtenir une bonne atténuation.

Les atténuateurs calibrés de précision nous permettent de modifier le niveau de puissance quand on veut par exemple passer d'un minimum à un maximum. Cette technique est quelquefois nécessaire pour faire travailler le cristal dans les mêmes conditions, elle exige cependant de grandes précautions opératoires surtout en ce qui concerne la linéarité de l'amplificateur.

Ondemètres. Contrôle de la fréquence

Les ondemètres sont constitués par des cavités résonnantes. On distingue, suivant le mode de couplage, les ondemètres à réaction, à transmission et à absorption dont l'étude est faite dans la référence 16.

(1) Rappelons que l'atténuation A est définie par la relation

$$A = 10 \log_{10} \frac{P_1}{P_2}$$

où P_1 est la puissance maximum du générateur et P_2 est la puissance fournie à la charge terminale adaptée quand l'atténuateur est mis en circuit.

L'atténuation A ne doit pas être confondue avec α , constante d'atténuation exprimée en nepers par unité de longueur et qui mesure l'affaiblissement dissipatif.

Dans tous les cas le principe de fonctionnement est le même : une cavité cylindrique résonne sur un mode principal qui dépend du couplage choisi, les autres modes étant atténués. Un piston d'accord, solide d'une vis micrométrique, permet d'obtenir la résonance. La lecture de fréquence se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage; la précision obtenue est supérieure à 10^{-4} . Certains ondemètres sont construits en invar et sont remplis d'un gaz inerte (N_2), ce qui les rend pratiquement insensibles aux variations de pression, d'humidité et de température.

Une expérience peut se poursuivre pendant une semaine et il est *absolument indispensable de retrouver la même fréquence lors de chaque mesure*. En effet, un ensemble de mesures est sous la dépendance de la phase initiale (cellule vide) qui est directement liée à la fréquence d'étalonnage. Comme nous n'avions pas de stabilisateur de fréquence, il était nécessaire de pouvoir corriger les dérives et cela avec une précision au moins égale à celle de l'ondemètre, c'est-à-dire à 10^{-4} près (les dérives sont sensibles pour nos klystrons 2K33 et QK289 elles sont faibles pour les autres et elles deviennent presque inexistantes pour le QK414, d'où la meilleure qualité de ces mesures). Nous conservons la même fréquence au cours de chaque expérience en procédant de la manière suivante : une fraction de la puissance incidente est extraite de la ligne principale à l'aide d'un coupleur directif (lequel, rappelons-le, permet cette opération sans que les réflexions dans la ligne secondaire et les variations de puissance affectent les mesures effectuées dans la ligne principale si l'atténuation est suffisante). Dans ce circuit dérivé sont placés successivement : un atténuateur, un ondemètre et un montage cristal accordable relié à un amplificateur sélectif (voir fig. 18). L'ondemètre est mis à la résonance au début de chaque expérience. En agissant sur la tension continue du réflecteur, on ramène le circuit secondaire à la résonance donc le klystron à la même fréquence avant chaque mesure. De plus, un tel dispositif nous offre un contrôle permanent de la puissance incidente. Ajoutons qu'il y a intérêt à ne jamais arrêter un klystron entrain d'osciller si l'on veut conserver son point de fonctionnement pour un mode donné. C'est pourquoi, nos installations complètes fonctionnaient sans arrêt et pour diminuer les glissements de fréquence dûs aux variations de température ambiante, le laboratoire était thermostaté à $\pm 1^\circ$ C. Enfin, dans le domaine millimétrique, une soufflerie placée au voisinage du klystron, facilitait les échanges thermiques.

Lignes de mesure :

Une telle ligne est constituée par une section de guide fendu longitudinalement suivant l'axe d'une grande paroi, sur une distance de quelques longueurs d'ondes. Cette fente permet à une sonde reliée à un cristal détecteur de pénétrer dans le guide au moyen d'une vis micrométrique. A 10 000 Mhz, un piston règle l'accord pour que le cristal détecte le maximum de puissance alors qu'aux autres fréquences ce réglage est fixe donc moins efficace.

La sonde est portée par un chariot qui se déplace le long du guide. Sa position est repérée à 1/20^e de millimètre près pour les fréquences de 3 000 Mhz et 10 000 Mhz. Dans les autres bandes nous avons utilisé des lignes De Mornay Bonardi que nous avons modifiées en rendant le chariot solidaire d'un comparateur permettant d'apprécier des déplacements à 1/200^e de millimètre près, sur une distance de 25 millimètres.

La fente de la ligne doit être fine et pratiquée dans une paroi très épaisse pour éviter le plus possible les pertes par rayonnement. Ces caractéristiques ne sont parfaitement observées qu'à 10 000 Mhz. Le déplacement est suffisant pour permettre la localisation de plusieurs maxima et minima successifs. On vérifie que la sonde se déplace bien parallèlement à l'axe du guide en traçant le diagramme de la ligne de mesure utilisée (nous avons étalonné et vérifié toutes nos lignes). Il importe que la pénétration de la sonde à l'intérieur du guide constituant la ligne, soit la plus faible possible pour éviter les réflexions parasites. Rappelons enfin que nous avons supposé α_1' (atténuation dans l'air) égal à zéro; il est donc préférable de se placer en un minimum (repère de phase) le plus près possible de la face avant de la cellule. On peut avoir une vérification de l'ordre de grandeur de ce coefficient en mesurant plusieurs maxima consécutifs du champ électrique le long de la ligne; on constate que leur différence est généralement très faible.

Cristaux détecteurs :

La présence d'un rayonnement U. H. F. peut se détecter au moyen de dispositifs thermiques (bolomètres) ou semi-conducteurs (cristaux germanium ou silicium). Les éléments détecteurs ne sont pas linéaires et ils convertissent l'énergie ultra haute fréquence en courant continu. Toutefois, on module généralement le champ électromagnétique de façon à pouvoir utiliser un amplificateur basse fréquence accordé.

Rappelons qu'un cristal détecteur est constitué par un fragment de silicium sur lequel est appliquée une pointe très fine en tungstène. Le tout est monté à l'intérieur d'une cartouche rigide. On trouvera dans le tome 15 de la référence 21, une étude détaillée des différents détecteurs employés.

Les techniques couramment utilisées exigent que ces éléments fonctionnent en régime quadratique; l'indication P qu'ils donnent, doit être de la forme

$$P = k E^n$$

(E champ électrique) avec $n = 2$. Il est indispensable d'en faire un étalonnage puisque pour des valeurs de n différentes de 2, on peut avoir une erreur considérable : si par exemple $n = 2,02$, elle atteint 26 % pour un taux d'ondes stationnaires de l'ordre de 10^4 . L'étalonnage s'effectue de la manière suivante : un montage classique terminé par un court-circuit permet une répartition du champ électromagnétique suivant un régime stationnaire périodique. Nous nous proposons de vérifier que la distribution détectée par le cristal est sinusoïdale. La figure 13 représente la distribution du champ dans le guide.

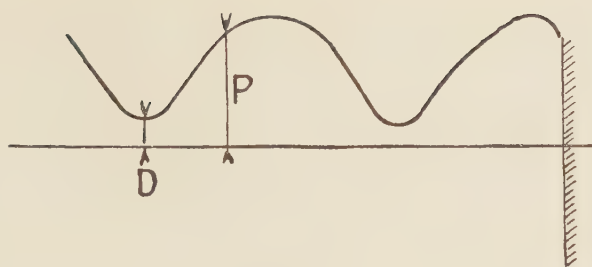


FIG. 13



FIG. 14

1° La position d'un minimum, soit D, est notée avec précision au moyen de la ligne.

2° La sonde déplacée de x à partir de ce minimum amène une déviation P du détecteur.

3° La longueur d'onde λ_g dans le guide est calculée par application de la relation (28).

4° Le déplacement (D-x) correspond à un angle de phase θ tel que

$$\theta = \frac{2 \pi (D-x)}{\lambda_g}$$

On en tire $\sin^2 \theta$ qui doit évidemment être proportionnel à E^2 . Le tracé des courbes d'étalonnage P ($\sin^2 \theta$) s'effectue suivant des droites si le régime détecté est sinusoïdal.

5° L'exposant n est calculé par la relation

$$n = \frac{\text{Log } 1/2}{\text{Log} \cdot \left[\cos \frac{\pi}{2} \cdot \frac{2 L}{\lambda_g} \right]}$$

(L étant la distance séparant les deux points valant la moitié du maximum).

A titre d'exemple la figure n° 14 représente l'étalonnage d'un cristal 1 N 53 à 36 000 Mhz. Le niveau de sortie de l'amplificateur sélectif utilisé est porté en ordonnée.

Les cristaux que nous avons utilisés sont les suivants :

1 N 21 B	à 3 000 Mhz
1 N 23	à 10 000 Mhz
1 N 26	de 18 000 à 25 000 Mhz
1 N 53	de 25 000 à 40 000 Mhz

La loi quadratique est d'autant mieux respectée que la puissance détectée est plus faible. On est donc amené à atténuer le plus possible la puissance ultra haute fréquence incidente. Mais alors un galvanomètre n'est plus assez sensible et il faut moduler le champ électromagnétique (en général à 1 000 hz) que l'on détecte par l'intermédiaire d'un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de modulation.

Amplificateur sélectif :

Pour étudier les ondes stationnaires dans les lignes de mesure, nous avons réalisé un amplificateur sélectif (fig. 15) en nous inspirant du montage décrit dans la référence 16 (p. 501). L'entrée est modifiée par la suppression du transformateur ainsi que le redressement du courant de sortie qui est effectué par deux diodes au germanium 1N 38 lesquelles permettent de supprimer un courant résiduel de 10 μ A existant avec la 6 H 6 en l'absence de haute tension. Le filtre est un élément classique en double T, réglé à 980 cycles par seconde.

Cet amplificateur exige que le klystron soit modulé en amplitude, c'est-à-dire avec des signaux rectangulaires, de fréquence 980 cycles

par seconde. L'établissement et la chute de tension à l'application de chaque signal créent une certaine modulation de fréquence qui a une valeur double de celle du courant appliqué, elle est donc éliminée par la sélectivité du montage. Le filtre est mis en contre réaction sur le deuxième étage. Les masses sont soigneusement étudiées pour réduire les courants parasites qui ne manqueraient pas de naître si le châssis était mis à la masse en un point quelconque. De grandes précautions doivent être prises au cours du montage pour qu'il n'oscille pas. Le gain élevé de cet amplificateur permet d'accroître l'atténuation

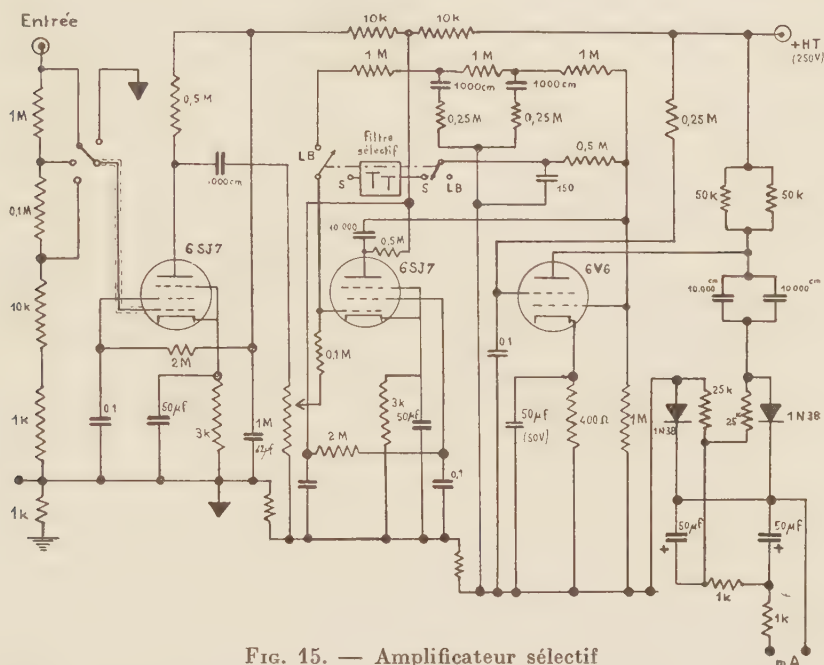


FIG. 15. — Amplificateur sélectif

de 20 db. dans la ligne par rapport à l'emploi direct d'un galvanomètre. Il est préférable de ne jamais pousser la sensibilité au maximum afin d'éviter une légère instabilité et un fonctionnement non linéaire. Le filtre est blindé ainsi que son support et le contacteur de sensibilité. Un commutateur permet d'appliquer la tension amplifiée et redressée soit à un microampèremètre (0 à 1 000 μ A), soit à un galvanomètre de marque A. O. I. P. à six sensibilités (de 0 à 150 μ A).

Le minimum du champ électrique et sa position peuvent être appréciés avec une grande précision. Le gain de l'amplificateur est généralement laissé constant et nous avons contrôlé sa linéarité pour la sensibilité utilisée. Nous avons réalisé une alimentation stabilisée de précision (variations inférieures à 10^{-4} pour 10 % du secteur) annihilant les instabilités dues au réseau. Le contrôle de la fréquence est réalisé avec un détecteur d'ondes stationnaires américain de marque F. X. R. ou avec un amplificateur sélectif A. O. I. P.

Cellules de mesure :

De très bons vides étant nécessaires dans nos expériences, les cellules ont été réalisées dans ce but. Elles permettent en effet d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-5} millimètres de mercure. Leur type varie suivant la fréquence.

A 3 000 Mhz, nous verrons que la technique de remplissage sous vide est différente et la cellule est constituée par un élément de guide d'onde CNET $\lambda/7$ de trois centimètres de longueur. La face arrière est un court-circuit métallique collé à la cire d'abeille additionnée de résine. Une fenêtre en verre est noyée dans la face avant. Un trou de trois millimètres de diamètre percé au centre d'une grande face et suivi d'un rodage permet le remplissage sous vide ou l'arrivée du gaz à adsorber.

La fenêtre avant de toutes les autres cellules est une mince feuille de mica (quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur) collée de

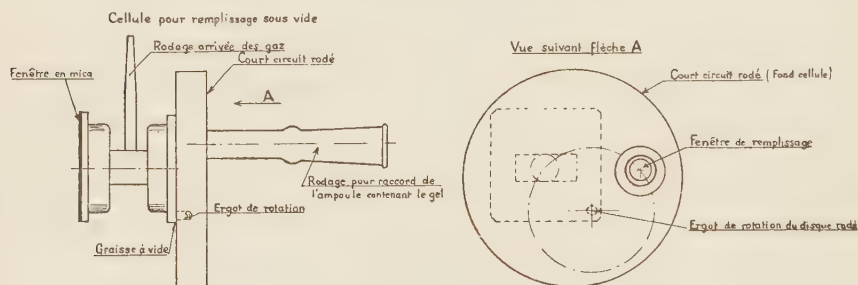


FIG. 16

différentes manières pour minimiser le bombement. Entre 18 000 Mhz et 35 000 Mhz, ces fenêtres sont fixées par de l'araldite 820 Saint-Gobain, polymérisée à chaud. Un joint en téflon ou en indium, serré très fortement, est placé à l'extérieur de la fenêtre entre les deux brides pour éviter au maximum la déformation. Cette technique donne de bons résultats. Pour obtenir de bons vides statiques, on ne peut pas employer des fenêtres ou des joints en téflon puisqu'il dégaze quel que soit le traitement préalablement subi.

Après de nombreux essais à 10 000 Mhz, nous avons finalement adopté la même solution avec joint extérieur soit en plomb, en étain, en téflon ou en indium. Cette dernière solution est la plus satisfaisante puisqu'elle rend le bombement presque invisible mais elle exige de très fortes pressions sur les brides pour obtenir une certaine adhérence de l'indium au mica.

La figure 16 représente une cellule utilisée à 10 000 Mhz dont les deux longueurs les plus courantes sont trois centimètres et trois centimètres et demi. Nous avons expérimenté d'autres éléments de mesure compris entre deux et cinq centimètres de long. Une grande face du guide comporte en son centre un trou de huit dixièmes de milli-

mètre de diamètre, suivi d'un rodage permettant l'arrivée du gaz à adsorber. Comme nous l'avons vu, l'avant comporte une fenêtre étanche en mica et l'arrière une bride rodée sur laquelle est appliqué un disque rodé et légèrement graissé servant de court-circuit. Il peut pivoter autour d'un axe excentré et permet à un orifice de remplissage de décrire le fond du guide suivant une diagonale. On peut également obstruer complètement le fond de la cellule par le court-circuit métallique quand le remplissage est terminé (position fig. 16). Cette fenêtre communique avec un rodage qui s'adapte à l'ampoule contenant le gel. Une certaine pratique est nécessaire pour obtenir un graissage correct et, en particulier, pour éviter les stries et les

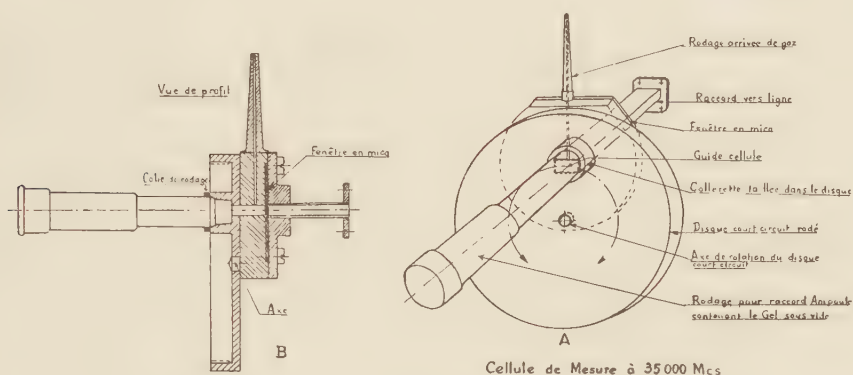


FIG. 17

amas de graisse. Quelques grains de gel finissent toujours par rayer les surfaces rodées qui doivent être repolies de temps à autre.

La figure 17 représente les cellules employées à plus haute fréquence, elles sont toutes de même type, aux dimensions près. Elles sont constituées d'un cylindre de laiton ayant neuf millimètres d'épaisseur (longueur de toutes les cellules utilisées entre 18 000 et 40 000 Mhz) sur cinquante millimètres de diamètre. Le centre a été évidé pour permettre le passage d'un morceau de guide d'onde soudé au bloc avant usinage des faces. Un rodage soudé sur un méplat est relié par un trou de deux ou trois dixièmes de millimètre de diamètre au milieu d'une grande face du guide. La face avant de la cellule comporte une gorge circulaire de trente-cinq millimètres de diamètre et de trois dixièmes de millimètre de profondeur permettant le collage de la fenêtre.

La face arrière est faite comme à 10 000 Mhz, à part la fenêtre de remplissage qui a, ici, les dimensions du guide. Le moindre excès de graisse obstrue l'arrière de la cellule et empêche le remplissage complet. Celui-ci doit être soigneusement contrôlé à la fin de chaque expérience et les résultats n'ont de valeur que s'il est parfaitement réalisé. La cellule utilisée aux basses températures, est décrite dans un précédent travail [réf. 15].

Montages électroniques utilisés :

Un montage type (10 000 Mhz) est représenté par la figure 18. Nous remarquons le circuit dérivé comprenant l'ondemètre qui permet d'obtenir un contrôle continu de la fréquence au moyen d'un amplificateur sélectif auxiliaire. Le matériel que nous avons utilisé est de marque DERVEAUX à 3 000 Mhz, 10 000 Mhz et 35 000 Mhz. Le reste est principalement constitué de matériel DE MORNAY BONARDI, F. X. R. et Polytechnic Research & Development (P. R. D.). Nous avons aussi du matériel DE MORNAY BONARDI et HILGER dans la bande 25 000 Mhz-40 000 Mhz. Tout a été étalonné avant

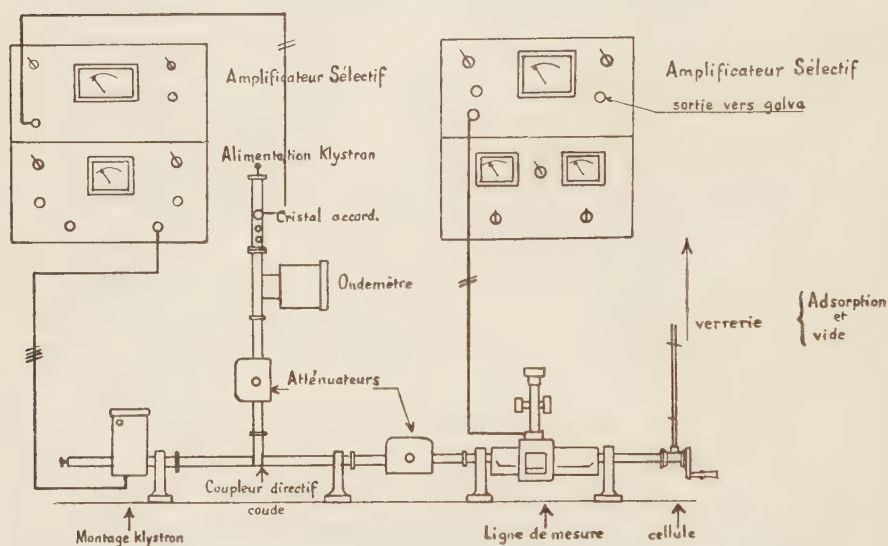


FIG. 18. — Montage centimétrique (10 000 Mhz)

usage et nous avons vu que la ligne de mesure a été modifiée par adjonction d'un comparateur. Signalons que certains atténuateurs de marque américaine présentent quelques réflexions parasites fort gênantes dans les expériences. Les alimentations klystrons DERVEAUX et P. R. D. nous ont donné satisfaction dans l'ensemble, surtout en ce qui concerne la stabilité.

Remplissage de la cellule :

C'est un aspect particulièrement délicat de ces expériences. La figure 19 va nous permettre de suivre la méthode employée. Nous faisons le vide sur l'ensemble et nous repérons un minimum du champ électrique. Quand la pression résiduelle est inférieure à 10^{-5} millimètres de mercure, nous enlevons les vis A (fig. 19-I) reliant la cellule, munie d'un raccord de guide, à la ligne de mesure. Les rodages B et C sont disposés à angle droit et ils permettent, par rotation, d'amener le

fond de la cellule dans une position horizontale comme l'indique la figure 19-II. L'ampoule contenant le gel est sous vide puisque le robinet G est fermé depuis la fin du dégazage (on le vérifie par décharge électrique). Elle est alors placée sur le rodage E du disque court-circuit qui se trouve dans la position indiquée par la figure 16, la cellule étant sous vide. Le disque D est tourné lentement pour amener la fenêtre de remplissage en face du fond de la cellule. A ce moment, l'air contenu entre le rodage E et le robinet G est évacué. Lorsque la pression est de l'ordre de 10^{-5} millimètres de mercure, le robinet G est ouvert et le gel tombe lentement. Le remplissage est contrôlé à

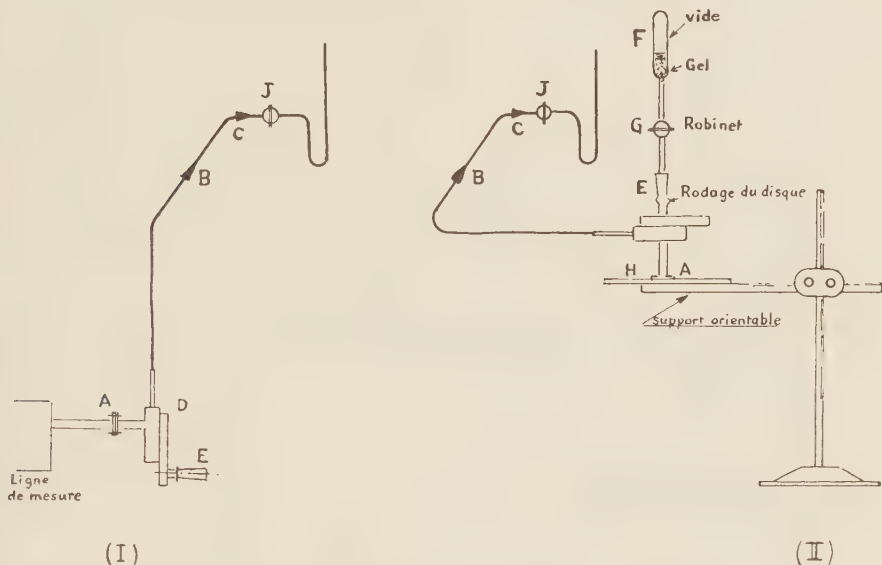


FIG. 19. — Technique de remplissage sous vide

travers le flanc du rodage E qui est de gros diamètre (1,2 cm). A 10 000 Mhz, pour homogénéiser le remplissage, nous tournons lentement et alternativement le disque D pour que la fenêtre décrive le fond de la cellule. Aux autres fréquences, nous avons vu que l'orifice a la taille du guide. Quand le gel affleure, nous fermons le robinet G et le disque est tourné avec précaution pour revenir à la position initiale dans laquelle le fond de la cellule est complètement bouché par le métal (fig. 16). Nous vérifions qu'aucune rentrée d'air n'a eu lieu puis nous pompions sur la cellule et nous la ramenons en bout de ligne.

Cette technique peut paraître délicate mais les opérations se déroulent aisément et il est exceptionnel qu'il y ait une rentrée d'air durant le remplissage. Au cours de nos nombreuses expériences, nous n'avons pas eu de rupture des canalisations de verre pendant les changements de position de la cellule. Les vis A doivent être serrées de la même manière avant et après démontage sinon la phase initiale est décalée. Nous obtenons ce résultat par des repères sur les vis. Remar-

quons enfin que le succès d'une telle opération tient presque exclusivement dans la manière de graisser le disque.

Cette technique devient inutilisable à 3 000 Mhz à cause de la section du guide qui nécessiterait un disque trop volumineux et trop lourd. Le remplissage s'effectue par le trou du rodage qui peut atteindre ici trois millimètres de diamètre sans perturber sensiblement les champs. La cellule et l'ampoule F (robinet G fermé) sont mises sous vide puis un robinet isole l'ensemble que l'on retire de l'installation à vide par un rodage. Le robinet G est ouvert et le gel tombe dans la cellule en formant une pyramide qui exige une égalisation ultérieure (d'où la nécessité de retirer l'ensemble de la verrerie). On arrive ainsi à remplir aisément jusqu'à environ un millimètre de la paroi supérieure de la cellule. On vérifie par décharge électrique puis en raccordant à l'installation à vide que le remplissage s'est effectué sans rentrée d'air. Les courbes obtenues avec des cellules non complètement remplies sont superposables, à de légères translations près, suivant les ordonnées comme le montre l'expérience; seule la valeur de la permittivité du gel pur est connue avec une moins bonne précision.

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DE L'APPAREIL A ADSORPTION TRAITEMENT DU GEL DE SILICE

I. — APPAREIL A ADSORPTION

Nous avons utilisé, suivant le cas, deux appareils à adsorption indépendants. Pour les mesures millimétriques et les mesures de surface, nous en avons construit un à faible « volume mort ». Les deux appareils sont de type classique et la figure 20 en donne une description sommaire. Les ballons contiennent les gaz à adsorber qui ont été distillés au préalable dans une série de pièges, isolés par des robinets et refroidis d'abord par le mélange carboglace-acétone puis par de l'azote liquide après passage sur une colonne desséchante. Lorsque le gaz est

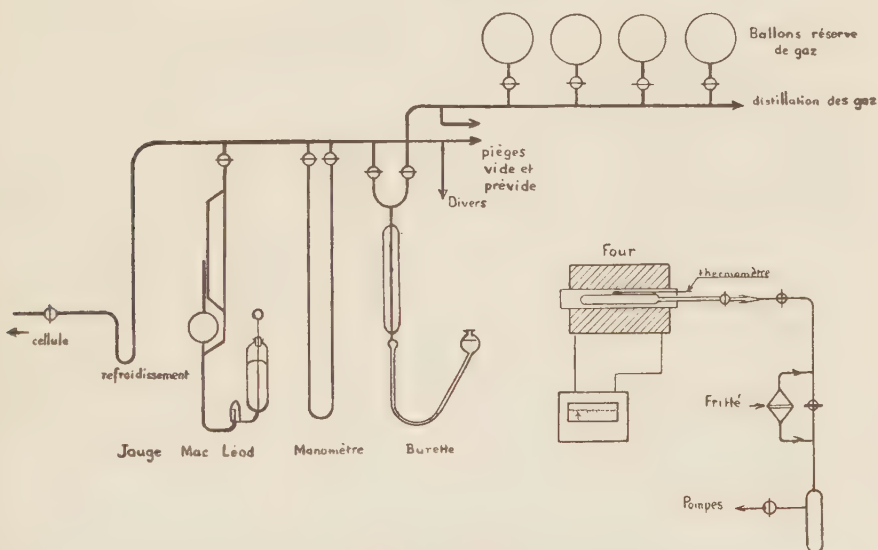


FIG. 20. — Verrerie

liquéfié on élimine le premier et le dernier tiers pour ne conserver que la phase centrale. De plus, une réserve d'hélium permet différentes opérations dont le calcul du « volume mort ». Le gaz est adsorbé par

fractions mesurées au moyen d'une burette graduée au dixième de centimètre cube. Celle de l'installation millimétrique comporte un système de doubles robinets avec volume étalonné. Le robinet, côté adsorption, comporte une fuite moléculaire permettant l'envoi avec précision de très petits volumes de gaz. Le manomètre de cette installation est différent de celui de la figure 21 et permet de déterminer la pression atmosphérique (compte tenu des corrections de température dues à la dilatation du mercure). Nous avons aussi la possibilité d'intercaler des ballons de volume étalonné dans le circuit pour l'adsorption de vapeur d'eau ou pour la désorption.

Le vide est effectué par une pompe à palettes à moyen débit (48 l/min) de marque EDWARDS, qui amorce une pompe à diffusion de vapeur de mercure, suivie d'un piège à azote liquide. On peut obtenir des vides dynamiques correspondant à une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} millimètres de mercure. Ils sont mesurés avec des jauges de Mac LEOD dont une permet de lire les pressions jusqu'à 10^{-6} millimètres de mercure. La graisse à vide utilisée est de marque APIEZON, sauf pour l'étude de certains gaz, comme le butane, qui s'adsorbent dessus et la dissolvent. On emploie alors de la graisse aux silicones qui permet difficilement d'obtenir de très bons vides statiques. Après chaque envoi, il reste du gaz non adsorbé dans le volume résiduel, sous une pression qui est la pression d'équilibre d'adsorption; on doit évidemment le déduire du volume total envoyé pour connaître le volume de gaz adsorbé par le gel. Les corrections sont faites en fonction de la pression atmosphérique existant au moment de l'envoi du gaz tout en tenant compte de la température d'adsorption. Nous ramenons ces mesures à la pression de 760 millimètres de mercure pour une température de 25° C.

Le laboratoire est climatisé par une soufflerie à air conditionné, munie d'un système de résistances chauffantes, actionnée par un thermomètre à contact sensible au demi-degré C. La température est donc constante au degré près, ce qui est suffisant pour l'adsorption de la plupart des gaz. Nous prenons de plus grandes précautions pour l'étude du butane ou de l'alumine. Le laboratoire étant situé dans une cave, la climatisation en est facilitée. Par ailleurs, l'influence de la température est très importante pour la stabilité de fréquence des klystrons.

II. — TRAITEMENT DU GEL DE SILICE :

Préparation de la poudre

Le gel de silice brut que nous avons employé est de marque Ceca-gel et de type « Silicagel microporeux (macroporeux) sans impureté, sans réactifs, pour adsorption ». Il est constitué de grains de quelques millimètres et il contient un certain nombre d'impuretés colorées ou opaques nécessitant un triage manuel rigoureux.

Les grains sont ensuite broyés. Nous avons utilisé deux techniques : le mortier et le mixer. Le deuxième procédé accroît les échauffements

locaux et nécessite un appareil robuste mais il est infiniment moins pénible et plus rapide. La poudre obtenue est tamisée pour récupérer les grains retenus par les tamis 26 et 27, des calibres A. F. N. O. R. Il faut dépoussiérer par aspiration sous les tamis pour éliminer les restes de poudre très fine représentant les deux tiers du mélange broyé. Le gel est conservé dans des récipients hermétiquement clos pour garder une hydratation constante.

Description de l'ampoule

Nous avons plusieurs modèles d'ampoules de dégazage mais le type le plus couramment utilisé est le suivant : le corps contenant le gel est constitué par un tube en pyrex (pour des températures inférieures à 600° C) de deux à trois centimètres de diamètre et d'une quinzaine de centimètres de longueur. Il est muni d'un col de vingt-cinq centimètres de long sur un centimètre de diamètre terminé par un rodage normalisé. Un gros robinet (voie de huit à dix millimètres), situé à cinq centimètres du rodage, coupe le col en deux sections et permet de maintenir l'ampoule sous vide. Pour dégazer au delà de 600° C, le corps et le début du col sont en silice transparente (elle réagit sur le gel à partir de 900° C, ce qui interdit tout dégazage dans ces conditions). On étale la poudre dans l'ampoule pour éviter les épaisseurs et les amas qui nuiraient à un dégazage cohérent. La température doit être uniforme et c'est pourquoi le four comporte un tube d'acier de trois millimètres d'épaisseur (ce tube est en cuivre ou en aluminium à 200° C).

L'ampoule est soigneusement nettoyée avant chaque dégazage. Le robinet est graissé puis manœuvré plusieurs fois, ensuite on enlève tout excès de graisse obstruant la voie. On évite de conserver trop longtemps le gel dégazé sinon on risque de le retrouver à la pression atmosphérique. La persistance du vide est contrôlée avant usage par décharge électrique.

Dégazage de la poudre

Nous disposons d'un four permettant d'atteindre 1 000 °C. La température est maintenue constante par un régulateur de la PYROMÉTRIE INDUSTRIELLE. Cette régulation n'est pas parfaite et nous avons eu certains ennuis avec ces appareils (nous en avons utilisé trois différents). C'est probablement le point le moins satisfaisant de nos expériences car la température n'est guère maintenue constante qu'à 5° C près. Nous la vérifions constamment par introduction d'un thermomètre dans le four. Néanmoins, nous avons au laboratoire un régulateur électronique de précision BRION & LEROUX allant de 200° C à 600° C et nous avons vérifié que les résultats étaient sensiblement équivalents dans les deux cas. Mais la valeur de la permittivité du gel pur dépend de la régulation ainsi que la position de la première discontinuité observée vers 40 cm³ par gramme de gaz adsorbé (elle varie de un à deux centimètres cubes par gramme). Nous reviendrons sur ce point dans la discussion de la validité de nos résultats.

Une canalisation à vide de douze millimètres de diamètre permet de faire le vide sur l'ampoule quand celle-ci est dans le four. Elle est terminée par un rodage et comporte un système de deux canaux isolés par des robinets. Dans l'un de ceux-ci nous avons placé un filtre démontable en verre fritté de sept centimètres de diamètre pour protéger les pompes et l'installation à vide au début du dégazage. On supprime le filtre en ouvrant le deuxième canal quand la température est atteinte.

Un certain poids de gel de silice (généralement huit grammes dans le cas des expériences à 10 000 Mhz) est mis dans l'ampoule qui est pesée avant d'être placée dans le four. On pompe d'abord à froid puis on chauffe lentement (la tension de chauffage est réglée par un autotransformateur) pour atteindre la température choisie en une heure. Ensuite, le dégazage dure six heures. Après refroidissement, le gel est prêt pour le remplissage. En pesant l'ampoule à la sortie du four, on détermine la diminution de poids. Il faut toujours opérer dans les mêmes conditions puisque des variations infimes nuisent à la reproductibilité des résultats. Il serait probablement préférable de dégazer à des températures différentes, non pendant un temps donné mais bien plutôt à diminution de poids constante, toutefois, il faudrait une thermobalance et un appareillage coûteux que nous ne possédions pas.

Discussion des résultats expérimentaux

La discussion de nos résultats fait intervenir essentiellement les variations de ϵ' et ϵ'' pour un même échantillon de gel contenu dans la cellule au cours de l'adsorption de divers gaz. En comparant les résultats d'expériences faites avec le même programme, nous observons que les courbes obtenues pour les variations de ϵ' et ϵ'' , sont toujours superposables quoique les valeurs initiales ne soient pas rigoureusement reproductibles. Les principales sources d'erreurs physico-chimiques sont les suivantes :

a) Variation du remplissage des cellules évoluant avec des écarts absolus, en poids, inférieurs ou égaux à 4 % au maximum pour l'ensemble des manipulations réalisées;

b) Influence du traitement thermique : vitesse de chauffe au départ, durée du dégazage, temps de refroidissement, régulation de température du four; ces multiples causes introduisent une variation de la perte de poids du gel (à température de dégazage constante) inférieure ou égale à 4,5 %.

Nous avons remédié à la première série d'erreurs en remplissant, à volume sensiblement constant pour une température de dégazage donnée, et en laissant tomber la poudre d'une même hauteur (col de l'ampoule) pour obtenir un tassement sensiblement reproductible, ce qui n'est évidemment qu'approximatif. Remarquons que l'étude des poudres est très délicate et qu'une solution satisfaisante, concernant le tassement, est difficile à réaliser.

La deuxième catégorie d'erreurs est la plus importante puisqu'elle fait varier la proportion d'eau retirée du gel. Nous avons essayé de

travailler dans des conditions de dégazage rigoureusement reproductibles mais les variations dans la régulation de température du four restaient appréciables, notre régulateur n'étant pas suffisamment perfectionné. Notons, en outre, que le débit de la pompe à vide a, lui aussi, son influence.

Ces perturbations physico-chimiques n'influent cependant pas sur les mesures relatives puisque, pour une expérience donnée, la seule source d'erreur est la résolution de l'équation transcendante. Par contre, ces variations modifient légèrement les mesures absolues (permittivité du gel pur) pour lesquelles, malgré la sensibilité de la méthode, il est difficile d'avoir une précision supérieure à 1/100^e.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

INTERPRÉTATION

GÉNÉRALITÉS

La plupart des travaux sur l'adsorption de gaz par les solides ont été effectués par les méthodes thermodynamiques classiques. Plus récemment, d'autres techniques ont été utilisées, en particulier l'étude des variations de permittivité au cours de l'adsorption. On

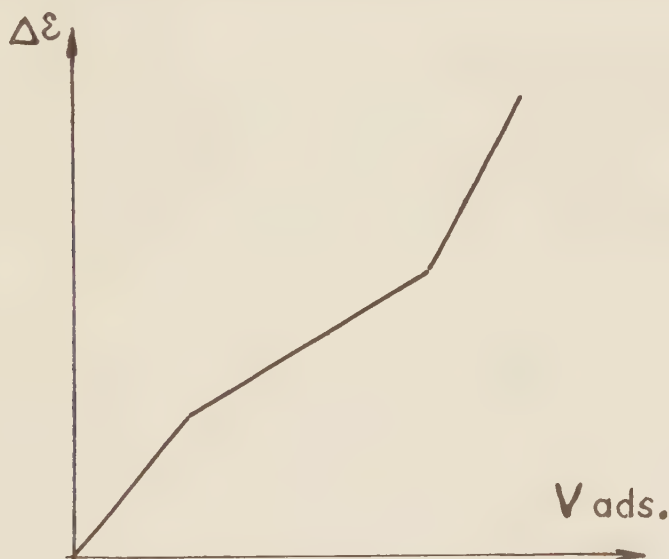


FIG. 21

pouvait en effet penser *a priori* que cette grandeur physique devait être particulièrement sensible à la structure de la phase adsorbée et

espérer ainsi gagner des informations plus précises sur le mécanisme de l'adsorption. De plus, cette méthode doit bénéficier de la sensibilité et de la précision des mesures radio-électriques. Les différentes recherches poursuivies dans cette voie, dont l'une au laboratoire de Chimie Théorique de Nancy (KHODADADI), sont restées limitées au domaine des fréquences radio. Il nous a paru intéressant d'étendre ces investigations aux ultra hautes fréquences (U. H. F.), de manière à connaître l'influence de la fréquence sur les cassures des « isothermes d'adsorption » obtenues par KHODADADI, dont l'allure générale est reproduite figure 21.

C'est alors que nous avons mis en évidence un phénomène inattendu consistant en une décroissance de la permittivité au début de l'adsorption d'ammoniac; les variations correspondantes de ϵ' et ϵ'' étant représentées par les figures 22 et 23.

Ce comportement particulier de ϵ' et ϵ'' que nous n'avons pas trouvé mentionné dans la littérature, a fait l'objet de nos recherches et nous en avons entrepris une étude systématique en fonction de la fréquence et de la température de dégazage du gel. Pour savoir si cette décroissance initiale était spécifique au système ammoniac-gel de silice, nous avons été amenés, d'une part, à adsorber d'autres gaz (polaires ou non), sur le gel de silice, d'autre part, à varier la nature de l'adsorbant.

Parallèlement, nos résultats nous ont conduits à prêter une attention particulière à l'influence de l'eau et à son état de fixation sur le gel.

Dans un précédent travail [15], nous avons indiqué l'origine des principales difficultés expérimentales. L'un des points essentiels concerne le remplissage de la cellule qui doit être effectué sous vide, avec du gel dégazé. Le contact de l'air perturbe en effet le phénomène et atténue sensiblement l'allure de la décroissance étudiée. Nous avons décrit la technique que nous avons mise au point à cet effet. D'autre part le taux de remplissage risque de ne pas être constant d'une expérience à l'autre. Nous y avons remédié en laissant toujours tomber la poudre de la même hauteur (col de l'ampoule) dans la cellule, et nous sommes ainsi parvenus à des résultats reproductibles.

Temper. de dégaz. du gel (degrés C.)	Densité appa- rente	Aire en m ² /g	H ₂ O % (pour 100 gr. de SiO ₂ anhydre)	Diam. moyen des pores	Vol. total probable des pores
160	0,65	790	6,6	< 20 Å	0,395
200	0,66	760	5,5	—	
400	0,68	700	3,5	—	
800	0,74	440	0,40	—	

La plus grande partie de ce travail a été réalisée avec le même gel dont nous allons préciser les principales propriétés (1).

L'adsorption est faite à une température constante comprise entre 20° et 25° C sauf pour une série d'expériences réalisées à basse température, qui feront l'objet d'une étude particulière. Nous avons décrit le traitement, le tamisage et le dégazage subi par le gel.

Certaines expériences exigent des précautions spéciales, comme nous le verrons ultérieurement. L'équilibre est long à atteindre, la durée dépendant de la nature du gaz adsorbé; nous avons laissé un intervalle d'au moins 4 heures entre deux envois successifs de gaz. Quelquefois, comme pour la triméthylamine ou l'eau lourde, on doit attendre de 12 à 24 heures suivant la quantité de gaz fixé au préalable. Dans d'autres cas il faut une température rigoureusement constante (butane, alumine). Nous examinerons chaque point en détail au cours de l'étude des expériences correspondantes.

Note. — L'adsorption est représentée par des courbes qui donnent les variations de ε' et ε'' en fonction du volume de gaz adsorbé (exprimé en centimètre cube par gramme de matière). Toutes les mesures relatives aux gaz sont ramenées à la température de 25° C et à la pression de 760 millimètres de mercure. Nous avons choisi des échelles compte tenu de nos erreurs expérimentales qui sont, en valeur relative, de l'ordre de 10^{-2} à $2 \cdot 10^{-3}$ suivant les expériences et les calculs envisagés, la principale cause d'erreur étant due à l'interpolation des courbes de résolution de l'équation transcendante pour laquelle nous avons notablement affiné le quadrillage existant (2).

(1) Les surfaces ont été mesurées par la méthode B. E. T. Elle est traitée en détail dans les références [1 et 32]. Les teneurs en eau résiduelle sont calculées par diminution de poids au cours d'un dégazage à température donnée, en considérant que l'on n'a plus d'eau résiduelle pour un gel chauffé à 1 200 ° C. Les autres renseignements sont extraits de la référence [32]. Nous avons fait quelques mesures de densité.

(2) Courbes en cours de publication dans « l'Onde Électrique ».

CHAPITRE V

MISE EN ÉVIDENCE DE LA DÉCROISSANCE

Nos premières expériences ont été réalisées avec du gel de silice dégazé à 200° C sur lequel l'adsorption d'ammoniac était suivie par variation de permittivité à 10 000 Mhz. C'est dans ces conditions que nous avons observé, pour la première fois, la décroissance de la permittivité au début de l'adsorption. Nous allons examiner les courbes obtenues qui sont représentées par les figures 22 et 23.

Étude de ϵ'

La décroissance est très sensible puisqu'elle atteint 0,036 en valeur absolue et 1,7 % en valeur relative. Elle s'étale notablement au cours de l'adsorption comme le montre la figure 22. La valeur initiale n'est reprise que vers 40 cc/g d'ammoniac adsorbé. L'abscisse du minimum est située vers 15 cc/g; la courbe est donc nettement dissymétrique. La variation de ϵ' au cours de l'adsorption présente, en outre, deux accidents pour des volumes de gaz adsorbé respectivement de 40 cc/g et 65 cc/g, ce qui correspond également à un changement d'allure du phénomène dans les recherches de BASTICK et KHODADADI. Ces deux cassures semblent donc assez peu affectées par une modification



FIG. 22

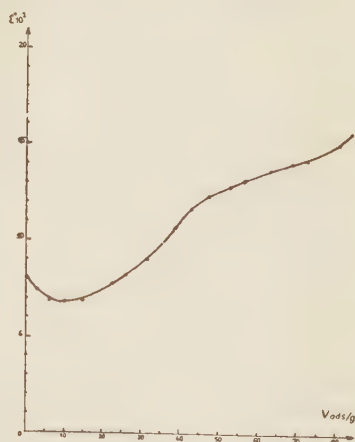


FIG. 23

de la fréquence. Remarquons encore une inversion de la concavité vers 25 cc/g de gaz fixé, qui n'apparaît pas aux basses fréquences.

Étude de ε''

La perte décroît de 0,011 unité en valeur absolue et de 14 % en valeur relative, ce qui est beaucoup plus important que pour ε' . Ce fait n'est pas mis en évidence avec l'échelle des courbes qui a été choisie suffisamment petite pour ne pas refléter les erreurs expérimentales. Le minimum est atteint pour un volume adsorbé de l'ordre de 10 cc/g, il est donc sensiblement inférieur à celui de ε' . La valeur initiale est, elle aussi, reprise plus rapidement, c'est-à-dire vers 24 cc/g. Nous remarquons encore une dissymétrie de la décroissance mais moins prononcée que pour ε' . Les deux changements de pente sont toujours apparents pour des abscisses légèrement supérieures à celles de ε' . La valeur moyenne de la pente lors de la remontée de ε'' est plus élevée avant le premier accident, ce qui n'est pas le cas pour ε' . Notons enfin que l'inversion de concavité vers 25 cc/g n'est plus visible.

Après avoir décrit le phénomène, nous allons préciser certains points. Les mesures correspondantes faites par KHODADADI à 3,2 Mhz, ne présentent pas cette décroissance initiale mais, au contraire, le début de l'adsorption se traduit par une augmentation très nette de la permittivité (fig. 21). Nous avons tout d'abord essayé de résoudre deux questions importantes avant de poursuivre nos recherches :

1° A partir de quelle fréquence la décroissance apparaît-elle et quelle est son évolution?

2° Est-elle spécifique ou non à l'adsorption d'ammoniac sur du gel de silice, traité dans les mêmes conditions?

Ces deux études ont été effectuées en opérant toujours sur du gel de silice dégazé sous vide à 200° C, pendant 6 heures (ce qui représente les conditions les plus favorables, comme nous le verrons). Nous avons fait varier la fréquence dans la mesure de nos moyens et les résultats ont été extrapolés pour essayer de délimiter le domaine d'existence du phénomène. Puis l'adsorption d'autres gaz, polaires ou non, a été réalisée et nous verrons que les résultats obtenus permettent certaines conclusions. Nos recherches ont été orientées également dans d'autres voies telles que l'étude du rôle de la température de dégazage du gel, puis l'examen de l'influence du support et, en particulier, l'action éventuelle des impuretés. Un essai d'interprétation ne viendra que plus loin puisque les résultats de ces diverses expériences ont été nécessaires pour formuler nos hypothèses.

Précisons ici que nous avons tenu compte des facteurs thermiques et cinétiques et que la possibilité d'une variation de température, consécutive à la chaleur d'adsorption élevée au début, est à exclure totalement étant donné que nous attendons au moins 4 heures entre deux mesures et que l'équilibre thermique est atteint en moins de 15 minutes à cause de la conductibilité élevée du métal constituant la cellule. De plus, un thermomètre et un couple thermo-électrique de précision indiquent qu'une égalisation de température a lieu au sein du gel, en moins d'un quart d'heure.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE

I. — INFLUENCE DE LA FRÉQUENCE

Le but de cette étude était d'essayer de relier le comportement inattendu de ϵ' et ϵ'' que nous venons de signaler, avec celui observé à plus basse fréquence au cours de l'adsorption d'ammoniac. Toutes les expériences ont été réalisées à partir de gel dégazé à 200° C pour lequel, d'une part l'effet de décroissance initiale est particulièrement prononcé et, d'autre part, la reproductibilité des résultats s'avère la meilleure. Il n'en est plus de même pour du gel dégazé à une température moins élevée puisque son mode de fabrication comporte un chauffage aux environs de 150° C. Il faut que le traitement thermique soit sensiblement plus élevé pour que la structure du gel cesse d'être conditionnée par ce chauffage initial, nécessairement variable d'un échantillon à l'autre.

Nos mesures ont été effectuées à quatre fréquences distinctes : 3 000 Mhz, 10 000 Mhz, 21 000 Mhz et 36 000 Mhz, ce qui correspond à des conditions expérimentales assez différentes. C'est ainsi que pour 3 000 Mhz, la cellule est relativement volumineuse puisqu'elle contient 45 grammes de gel; cette valeur est trop élevée pour permettre un dégazage homogène et les résultats correspondants ont, de ce fait, une précision moindre que dans les autres cas. A cela vient s'ajouter la difficulté d'assurer un remplissage d'une manière aussi complète que dans les autres cas. Enfin, la surface importante du guide d'onde formant la cellule, conduit à la fermer non par une mince feuille de mica mais par une plaque de verre, afin d'éviter la rupture sous vide et il en résulte une cause d'erreur supplémentaire dans les mesures à cette fréquence. Il faut cependant remarquer que si l'on observe une certaine variation des valeurs initiales de ϵ' et ϵ'' relatives au gel pur, l'allure du phénomène n'en est pas modifiée car les courbes obtenues avec des remplissages différents se déduisent par translation, sans déformation, le long de l'axe des ϵ' ou ϵ'' . Une autre particularité, propre aux mesures faites dans ces conditions est la grande quantité de gaz nécessaire à l'adsorption; c'est une conséquence de la masse de gel utilisée et notre installation a dû être transformée pour réaliser cette expérience.

Les études aux fréquences très élevées se heurtent à d'autres difficultés et l'exiguité de la cellule diminue la précision du remplissage.

C'est dans la gamme intermédiaire de 10 000 Mhz que les remplissages sont réalisés dans les meilleures conditions et que les mesures sont les plus précises puisque notre installation électronique est la meilleure et la plus complète dans ce domaine de fréquence. C'est pourquoi, nous attachons une importance particulière aux résultats ainsi obtenus et c'est pour ce cas type que nous avons exposé le détail de la technique expérimentale reprise avec quelques variantes pour les autres fréquences. Signalons encore que la taille des cellules, longues de 2 à 3,5 centimètres, nécessite de 3 à 5 grammes de matière; quantité qui, d'une part peut être pesée d'une façon précise et, d'autre part, est compatible avec un dégazage dans de bonnes conditions. Nous avons fait aussi de nombreuses expériences à 36 000 Mhz [14].

Ceci posé, la comparaison des résultats obtenus aux diverses fréquences, exige de définir par quelques caractères simples, les courbes du type 22 ou 23. Nous avons retenu le pourcentage de décroissance de ϵ' ou ϵ'' , au cours de l'adsorption (compté à partir de la valeur du gel pur jusqu'au minimum et évalué en pourcentage de ϵ' ou ϵ''). De plus nous avons à noter les accidents des courbes caractérisés par des changements de pente et les abscisses des minima observés.

Étude de ϵ'

Les variations de ϵ' sont représentées par les figures 24 à 27 aux quatre fréquences considérées, au cours de l'adsorption d'ammoniac (Les échelles sont les mêmes mais les origines sont différentes pour ϵ' et pour ϵ'' .) Les résultats obtenus (1) sont rassemblés dans un tableau groupant les principaux paramètres.

Fréquence en Mhz	$\Delta \epsilon' \%$	Position minim. ϵ' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente moyen. par rapport au minimum.
2.919	0,7	11	25	0,72
10.351	1,7	15	40	1,37
21.210	0,52	9	20	0,72
35.520	0,31	5,5	12	0,48

L'examen du tableau fait apparaître que c'est à la fréquence de 10 000 Mhz que la décroissance observée est la plus sensible et c'est également dans ce cas que l'effet se poursuit le plus longtemps lorsque l'on adsorbe progressivement l'ammoniac. Ces circonstances expliquent l'attention particulière apportée à ces mesures. Pour chacune des

(1) Ces résultats ont été déterminés sur des courbes de grande dimension. Ici les déterminations de ces paramètres deviennent moins précises comme c'est le cas, par exemple, pour l'abscisse du minimum de ϵ'' à 35.520 Mhz.



FIG. 24. — Fréq. 2 919 Mhz. 25

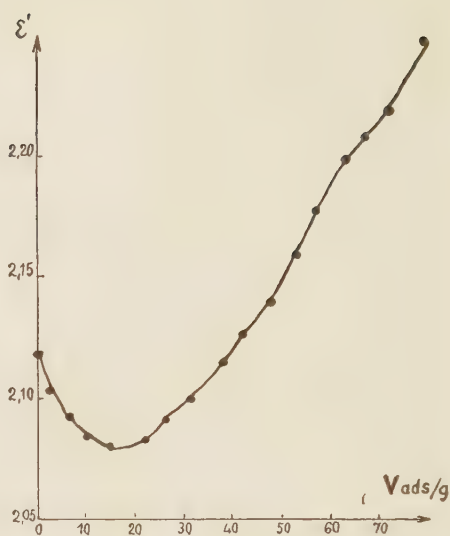


FIG. 25. — Fréq. 10 351 Mhz



FIG. 26. — Fréq. 21 210 Mhz



FIG. 27. — Fréq. 35 520 Mhz

lignes du tableau les abscisses correspondant d'une part au minimum, d'autre part au retour à la valeur initiale, sont approximativement proportionnelles, ce qui traduit une corrélation des mécanismes; de plus, la seconde valeur est légèrement supérieure au double de la première, montrant ainsi une dissymétrie significative des courbes.

Le fait que ces résultats sont sensibles à la fréquence ne permet pas d'ailleurs de les considérer comme définissant un état physique du gel. Les autres accidents des courbes qui correspondent à des changements de concavité, sont par contre pratiquement indépendants de la fréquence et le premier d'entre eux semble directement lié à la quantité d'eau résiduelle sur le gel.

Étude de ε''

Les variations correspondantes de ε'' sont représentées par les figures 28 à 31. La comparaison des résultats est résumée dans le tableau ci-dessous.

Fréquence en Mhz	$\Delta \varepsilon''$ %	Position minim. ε'' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente moyen. par rapport au minimum
2.919	11	9	22	0,48
10.351	14	10	24	0,64
21.210	16	16	39,5	0,49
35.520	9,5	19	42	0,20

Le pourcentage de décroissance est nettement plus important que pour ε' . Une corrélation analogue à celle mentionnée ci-dessus existe entre les abscisses correspondant pour chaque fréquence, d'une part au minimum de ε'' , d'autre part au retour à la valeur initiale. Par contre, ces valeurs sont sans relation évidente avec celles obtenues pour ε' . Notons enfin que l'effet de décroissance qui était particulièrement important à 10 000 Mhz, pour ε' , semble prépondérant vers 21 000 Mhz quand il s'agit de ε'' . C'est même vers 35 000 Mhz que l'on observe l'abscisse du minimum la plus élevée, encore que l'étalement de la courbe en rende la détermination peu précise. La pente relative est la plus grande à 10 000 Mhz. Les autres accidents sont assez visibles, sauf à 35 000 Mhz où la courbe a une régularité qui contraste avec les autres et ce point tendrait à confirmer l'hypothèse concernant le rapport entre la première discontinuité et l'eau résiduelle.

Le phénomène étudié apparaît donc très sensible à la fréquence de mesure, de sorte que les minima observés ne sauraient être interprétés simplement comme traduisant un état physique défini. Les valeurs initiales ε' et ε'' du gel pur dépendent elles aussi de la fréquence

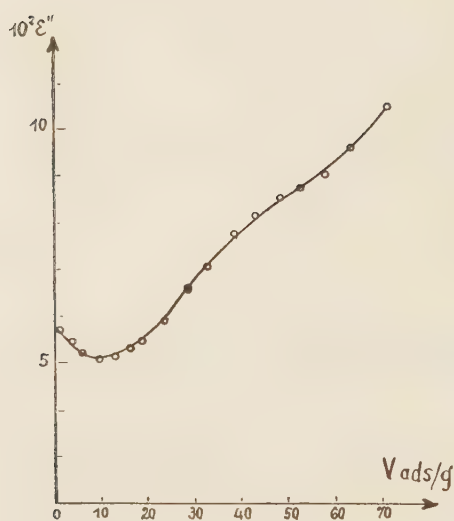


FIG. 28. — Fréq. 2 919 Mhz



FIG. 29. — Fréq. 10 351 Mhz

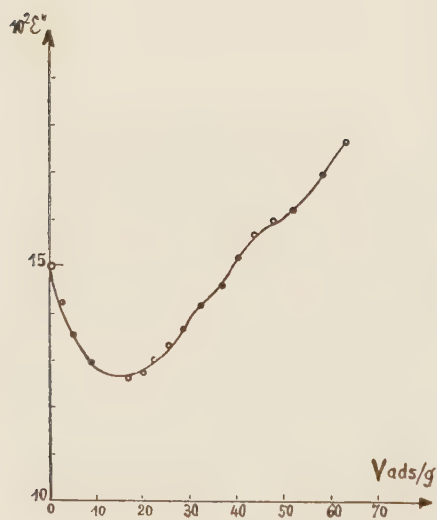


FIG. 30. — Fréq. 21 210 Mhz

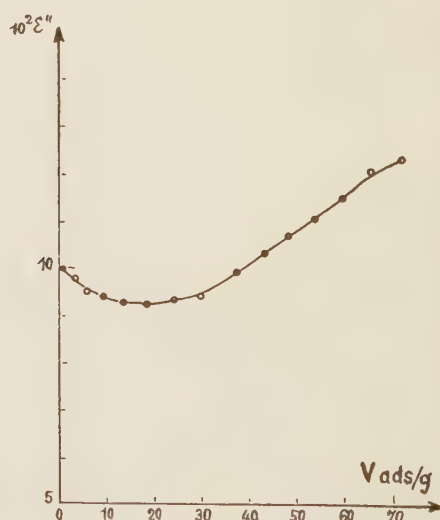


FIG. 31. — Fréq. 35 520 Mhz

et nous verrons plus loin quelles en sont les conséquences. On constate que la décroissance de ϵ' , lors de l'adsorption, est plus importante à 10 000 Mhz qu'à 35 000 Mhz, alors que c'est le contraire en ce qui concerne ϵ'' . Ce résultat peut être rapproché du fait que, pour le gel pur, la valeur de ϵ' décroît nettement quand la fréquence passe de 10 000 Mhz à 35 000 Mhz alors que le comportement de ϵ'' est inversé. La décroissance la plus élevée de la perte est observée à 21 000 Mhz.

Revenons encore une fois sur le côté quelque peu surprenant du phénomène observé. Il paraîtrait en effet naturel de constater que tout accroissement de la quantité de matière se traduise par une augmentation tant de ϵ' que de ϵ'' . L'explication la plus plausible se présentant à propos de la décroissance est la suivante : l'adsorption doit correspondre, au moins dans sa phase initiale, à la disparition d'un facteur responsable de la variation d'absorption électrique en fonction de la fréquence.

Les autres accidents semblent indépendants de la fréquence et sont vraisemblablement dus à des modifications dans le processus d'adsorption. Nous représentons un peu plus loin (voir fig. 39) les variations des abscisses des minima de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence et l'extrapolation des courbes obtenues laisse prévoir que le phénomène ne doit être visible qu'entre 1 000 Mhz et 100 000 Mhz. Ces conclusions permettent donc de préciser l'allure totalement différente des courbes d'adsorption réalisées à basse fréquence dans les mêmes conditions.

L'amplitude de la décroissance de ϵ' est voisine d'un maximum à 10 000 Mhz tout en étant encore très nette pour ϵ'' ; il semble ainsi que cette fréquence soit particulièrement bien adaptée à des recherches plus approfondies relatives à certains aspects du phénomène que nous allons avoir à préciser.

II. — INFLUENCE DU GAZ ADSORBÉ

Le but de cette étude est d'essayer de résoudre la deuxième question formulée au chapitre précédent et qui concerne, rappelons-le, l'influence de la nature du gaz adsorbé sur la décroissance. Nous considérons toujours du gel de silice dégazé à 200° C dont l'adsorption est suivie par variation de permittivité à 10 000 Mhz.

La polarité de l'ammoniac pouvant être une cause déterminante de la décroissance, nous en avons tenté une confirmation en étudiant l'adsorption d'un gaz non polaire : nous avons choisi le butane. Le résultat étant négatif, nous avons alors essayé le chlorure de méthyle et la vapeur d'eau qui sont fortement polaires. Pour des raisons que nous préciserons ultérieurement, nous avons adsorbé de l'eau lourde puis de l'hydrogène, enfin du gaz chlorhydrique; sans analyser ces expériences au cours de ce chapitre, indiquons tout de suite que ces gaz ne donnent pas lieu à une décroissance de la permittivité au début de leur fixation.

Ces résultats nous ont conduits à envisager le comportement d'un dérivé de l'ammoniac; c'est pourquoi nous avons adsorbé de la

triméthylamine. Cette expérience nous a permis de mettre à nouveau le phénomène en évidence avec, toutefois, quelques modifications.

Adsorption du butane

Les courbes 32 et 33 représentent les variations de la permittivité au cours de cette expérience. Certaines précautions deviennent alors nécessaires et, en particulier, il faut une très bonne climatisation du laboratoire faute de quoi, les pressions d'équilibre varient fortement avec la température. De plus, ce gaz s'adsorbe sur les graisses à vide ordinaires et les dissout. C'est pourquoi nous employons une composition spéciale aux silicones. Elle n'assure pas une sécurité parfaite mais l'adsorption parasite est sensiblement inférieure aux erreurs expérimentales. Malgré tout, l'appareil présente très facilement des fuites, cette graisse ayant tendance à fluer.

Étude de ϵ'

L'adsorption du butane débute, comme le montre la figure 32, par une augmentation de pente qui devient rapidement très élevée. Elle exclut sans ambiguïté toute possibilité de décroissance initiale, même restreinte. Nous remarquons quelques accidents peu visibles vers 20 cc/g et 45 cc/g de gaz adsorbé mais ils sont tellement estompés que l'on ne peut guère conclure. La courbe présente donc un caractère assez régulier. La désorption est représentée par la deuxième section de courbe. Elle est aisée jusque vers 3 cc/g (à l'inverse de l'ammoniac qui ne se désorbe pas au delà de 20 cc/g, à température ordinaire, comme nous le verrons ultérieurement) dans les conditions ordinaires.

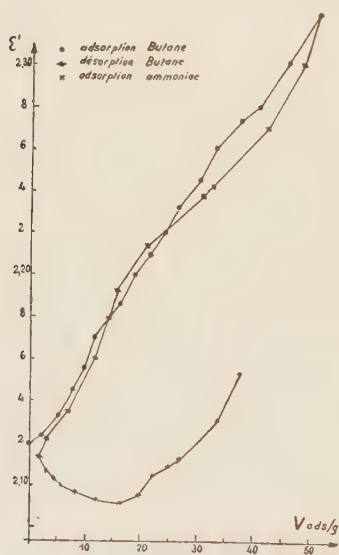


FIG. 32



FIG. 33

Par pompage direct et piégeage à l'azote liquide, on peut atteindre 1,5 cc/g de gaz résiduel. Au cours de la désorption, ϵ' a une valeur inférieure à celle qui correspond à l'adsorption d'une même quantité de gaz, jusque vers 32 cc/g. Ensuite, nous observons l'inverse jusque vers 19 cc/g. La fin de cette phase est caractérisée par un écart insignifiant. Le pompage direct nous ramène finalement à une valeur de ϵ' légèrement inférieure à celle du gel pur. Quoique le laboratoire soit ici particulièrement bien climatisé, on remarque aisément que les échanges thermiques locaux sont différents dans les deux parties de cette expérience et c'est ce qui peut expliquer la plus grande irrégularité de la désorption.

Après avoir désorbé, nous avons envoyé de l'ammoniac sur le gel et nous avons constaté que la décroissance réapparaissait en présentant, toutefois, quelques différences. Elle diminue en valeur absolue et en pourcentage puisqu'elle n'est plus ici que de 0,94 % pour ϵ' , contre 1,7 % avec le gel pur. Par ailleurs, le minimum est situé vers 21 cc/g alors qu'il était, auparavant, vers 15 cc/g. Enfin, la valeur initiale est reprise pour 37 cc/g d'ammoniac adsorbé. Il apparaît donc une dissymétrie inverse de la précédente. De plus, le premier accident a lieu pour une abscisse légèrement inférieure puisqu'elle se situe vers 30 cc/g de gaz fixé; enfin, la pente est un peu plus grande. Il semble donc qu'il y ait plusieurs types de sites dont certains beaucoup plus actifs que d'autres.

Étude de ϵ''

La perte est presque constante au cours de l'adsorption de butane, comme l'indique la figure 33. Elle n'est modifiée que par un très léger accident, toujours situé vers 42 cc/g, de gaz adsorbé. La désorption est assez caractéristique puisque ϵ'' reste toujours inférieure et d'ailleurs sensiblement parallèle à la valeur correspondante lors de l'adsorption. Ce fait peut être interprété, compte tenu des variations de ϵ' , comme étant le résultat d'une modification du mode de fixation de l'eau de surface, laquelle ferait diminuer sa contribution aux pertes.

Lorsque l'ammoniac est ensuite adsorbé, la décroissance de ϵ'' atteint 10 %, elle est donc plus faible que celle du gel pur. Par contre, l'abscisse du minimum et le retour à la valeur initiale s'effectuent dans les mêmes conditions. Enfin, la pente conserve approximativement la même valeur relative. L'accident vers 40 cc/g est assez estompé. Le traitement préliminaire au butane n'a pas d'action sensible en ce qui concerne ϵ'' .

Nous avons réalisé cette même expérience à 35 000 Mhz et les courbes sont identiques dans les deux cas, c'est pourquoi nous ne les examinons pas ici.

Adsorption du chlorure de méthyle

Le phénomène de décroissance de la permittivité au début de l'adsorption n'intervenant pas avec un gaz non polaire, il était indiqué de poursuivre cette étude en fixant un autre gaz polaire, de moment

voisin de celui de l'ammoniac. Nous avons alors adsorbé du chlorure de méthyle sur du gel de silice toujours traité dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dégazé à 200° C, pendant six heures.

Les courbes de la figure 34 représentent les variations de ε' et ε'' au cours de cette expérience toujours effectuée à 10 000 Mhz. Nous ne retrouvons pas là non plus, de décroissance initiale. La courbe relative à ε' est pratiquement constituée de deux segments de droites séparés par un accident situé vers 20 cc/g de gaz fixé. (Rappelons qu'il y avait un changement de concavité au même endroit au cours de l'adsorption d'ammoniac.) La pente relative s'est accrue légèrement pour la deuxième partie de la courbe. La croissance de ε' est beaucoup plus élevée ici, pour une même quantité de gaz fixé, que lors de l'adsorption

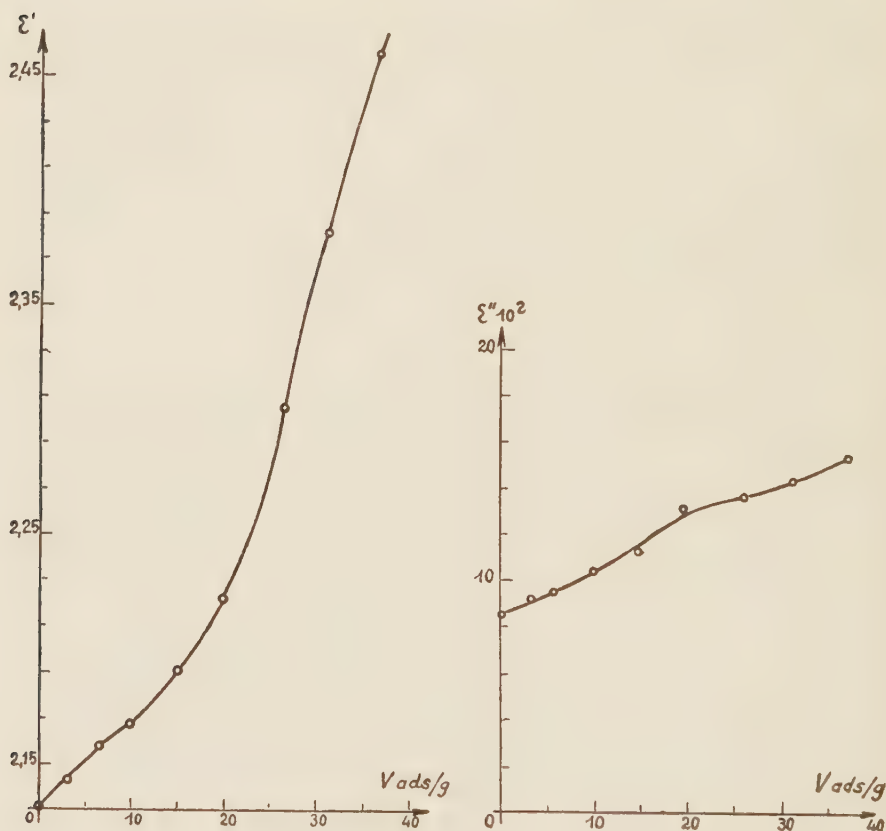


FIG. 34

d'ammoniac. Ce résultat est vraisemblablement lié à la polarité du chlorure de méthyle comme on peut s'en rendre compte en comparant ces valeurs à celles obtenues pour le butane. Le comportement de l'ammoniac est donc essentiellement différent. La perte ε'' présente elle aussi deux sections séparées par un accident dont l'abscisse

coïncide avec celle de ϵ' et après lequel il y a atténuation de la pente, à l'inverse de ce qui se passe pour ϵ' . Ici la perte croît beaucoup plus que pour l'adsorption d'ammoniac et c'est encore bien plus net si l'on compare ces variations à celles obtenues avec le butane. On peut ainsi se rendre compte de l'influence de la polarité du gaz. Nous avons fait ces mêmes mesures à 35 000 Mhz et elles sont analogues. La désorption est toujours facilement réalisable jusque vers 1,5 cc/g de chlorure de méthyle résiduel en employant les mêmes méthodes que pour le butane. Les deux courbes sont à peu près identiques et c'est pourquoi nous ne les représentons pas ici; la perte est encore légèrement inférieure au cours de la désorption.

Nous avons adsorbé, toujours sur du gel de silice dégazé à 200° C, d'autres gaz tels que : vapeur d'eau, vapeur d'eau lourde, hydrogène et gaz chlorhydrique. Les variations de permittivité étaient encore suivies à la fréquence de 10 000 Mhz. Les résultats de ces expériences seront examinés dans le chapitre IX mais indiquons tout de suite que nous n'avons pas mis en évidence, là non plus, de décroissance initiale. Celle-ci semble donc spécifique à l'adsorption d'ammoniac et c'est pourquoi nous avons essayé d'étudier le comportement d'un de ses dérivés. Nous avons choisi la triméthylamine à cause de sa ressemblance structurale quant à la symétrie de la molécule.

Adsorption de triméthylamine

Nous retrouvons la décroissance initiale de la permittivité au début de l'adsorption mais elle présente quelques modifications que nous allons examiner en détail. Ce gaz dissolvant la graisse et s'y fixant, il est nécessaire de prendre certaines précautions au cours de l'expérience.

Étude de ϵ'

La figure 35 représente les variations de ϵ' au cours de l'adsorption. La décroissance atteint 2,2 % en valeur relative, elle est donc plus

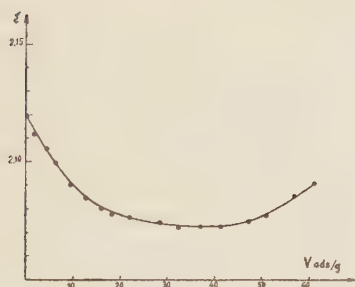


FIG. 35

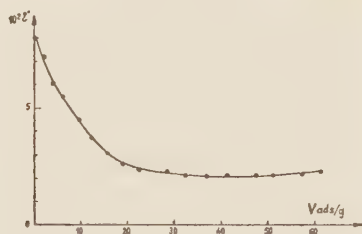


FIG. 36

élevée que lors de la fixation d'ammoniac et elle passe, en valeur absolue, de 0,036 à 0,047 unités. L'abscisse du minimum semble située vers 37 cc/g de triméthylamine fixée mais sa localisation est

assez incertaine, plusieurs points consécutifs correspondant à la même valeur de ϵ' . La remontée s'effectue très lentement, le phénomène s'étalant notablement. Cette courbe est encore dissymétrique et la concavité s'accroît vers 45 cc/g, mais dans l'ensemble, elle est plus régulière que pour l'adsorption d'ammoniac.

Étude de ϵ''

La perte décroît très fortement comme on peut le voir sur la figure 36. C'est la plus forte décroissance observée en valeur absolue et en valeur relative puisqu'elle atteint 67 %. La courbe est encore régulière et il n'est plus possible de localiser l'abscisse du minimum. La perte ne tend guère à croître quand on adsorbe de grandes quantités de gaz et il semble qu'il faille fixer beaucoup de triméthylamine pour retrouver finalement la valeur initiale. Cette courbe est encore très régulière, à part une accentuation de la concavité vers 20 cc/g.

Cette expérience montre donc que certains dérivés de l'ammoniac sont susceptibles, eux aussi, de faire décroître la permittivité, mesurée en U.H.F., au cours de leur adsorption sur du gel de silice traité dans certaines conditions. Ce phénomène présente cependant quelques différences suivant le cas étudié et il semble étroitement lié, comme nous l'avons vu, à la nature du gaz adsorbé. Nous constatons, sur les figures 35 et 36, que les accidents n'existent plus comparativement à l'adsorption d'ammoniac. Cependant, quelques changements d'aspect sont encore visibles vers 20 cc/g pour la perte et 40 cc/g pour ϵ' . Ces accidents se reproduisent presque toujours quel que soit le gaz fixé; ils doivent donc être liés à la nature physique du gel de silice, nous essayerons de les interpréter ultérieurement (voir chapitre VIII).

Cette étude ayant été réalisée avec du gel de silice dégazé à 200° C, il convient de considérer maintenant du gel traité dans d'autres conditions pour déterminer l'influence de celles-ci sur le phénomène.

III. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DÉGAZAGE DU GEL

Les travaux précédents [32] ont montré la corrélation existant entre la température de dégazage du gel de silice et sa teneur en eau résiduelle. Ils ont mis en évidence des variations dans les courbes d'adsorption suivant le traitement thermique subi par le support et, c'est pourquoi, il nous a paru intéressant de vérifier si la décroissance, au cours de l'adsorption d'ammoniac, est liée à la température de chauffe du gel, donc à sa teneur en eau résiduelle.

Nous suivons l'adsorption par variation de permittivité à deux fréquences différentes : à 10 000 Mhz et à 35 000 Mhz. Nous avons vu, dans l'étude du phénomène en fonction de la fréquence, que ce sont ces deux régions qui permettent l'observation des plus grandes variations respectives de ϵ' et ϵ'' .

Les résultats donnés dans la suite de cet exposé, sont rigoureusement comparables parce que le gel a été traité, pour une température donnée, dans la même ampoule qui sert aux deux remplissages. Les

deux expériences correspondantes sont réalisées simultanément, ce qui élimine l'influence éventuelle des petites variations de température. Le remplissage est le seul facteur susceptible d'être différent dans les deux mesures.

Nous avons dégazé le gel à cinq températures différentes pour étudier l'influence de l'eau résiduelle sur la décroissance. Entre 160° et 400°, la surface est peu modifiée mais entre 400° et 800°, elle l'est davantage puisqu'elle passe de 700 à 440 m²/gr.

A. Étude à 10 000 Mhz

La figure 37 représente les variations respectives de ε' et ε'' au cours de l'adsorption d'ammoniac sur du gel de silice dégazé à différentes températures.

Étude de ε'

Résumons dans un tableau les principales caractéristiques des courbes obtenues.

Temper. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta \varepsilon' \%$	Abscisse minim. de ε' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente relative moyenne	H ₂ O % résiduelle
160	2,67	22,5	54	1	6,6
200	1,7	15	40	1,37	5,5
300	0,76	8	15	1,37	4,1
400	0	0	0	2,6	3,5
800	0	0	0	3,4	0,40

Ces résultats mettent en évidence un fait capital : la relation directe existant entre la teneur en eau résiduelle et la décroissance de la permittivité du gel de silice, au début de l'adsorption d'ammoniac. De plus, suivant le traitement thermique, il apparaît deux types distincts de variations : le premier correspond à une température de dégazage inférieure à 400° C et il est caractérisé par l'existence de la décroissance; le second a lieu pour un dégazage au-dessus de 400° C et il ne présente plus le phénomène, l'adsorption reprenant un comportement normal puisque les courbes obtenues deviennent semblables quel que soit le gaz fixé.

Les valeurs de la permittivité du gel pur sont largement étalées puis plus voisines quand la température de dégazage croît. Or la teneur en eau résiduelle ne varie pas dans le même sens puisqu'elle décroît le plus entre 300° C et 800° C. Il semble donc que l'eau

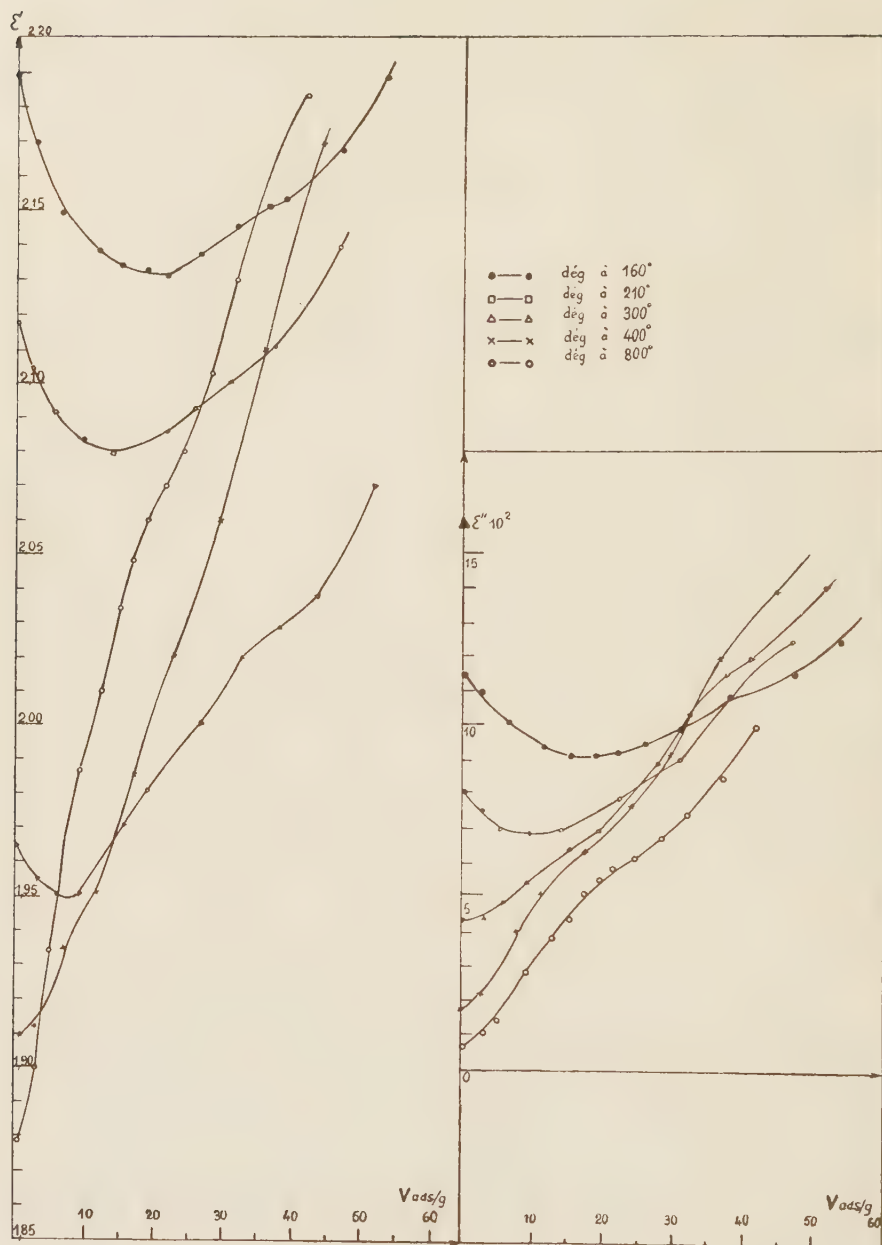


FIG. 37

existe sous plusieurs formes non équivalentes du point de vue diélectrique. Ces résultats et la disparition de la décroissance à partir de 400° C, nous ont amenés à étudier plus particulièrement les modes de fixation et le rôle de l'eau présente dans le gel de silice. Nous verrons, plus loin, les expériences relatives à cette étude et les conclusions qui en résultent.

Le phénomène varie régulièrement en fonction du traitement thermique et l'abscisse du minimum décroît de même. La dissymétrie, très forte à 160° C, devient presque inexistante à 300 °C. Les accidents des courbes subissent, eux aussi, l'influence de l'accroissement de la température de dégazage puisqu'ils tendent à se rapprocher de l'origine. Pour le gel dégazé à 160° C, on distingue un net segment de droite entre 20 cc/g et 40 cc/g d'ammoniac fixé. A 300° C, il y a deux petits changements de concavité vers 35 cc/g et 45 cc/g d'ammoniac adsorbé, les courbes présentent un léger palier encore visible pour le gel chauffé à 800° C. La courbe correspondant au dégazage à 400° C, est très régulière et semble marquer une limite entre deux régions. Dans la deuxième, qui est relative à la température la plus élevée, nous retrouvons des variations analogues à celles obtenues aux basses fréquences par KHODADADI, sans qu'il y ait correspondance parfaite. Les pentes relatives s'accroissent beaucoup dans ce même domaine et les courbes tendent à se rapprocher de segments de droites.

Étude de ϵ''

Le tableau suivant résume nos observations.

Temper. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta'' \epsilon''$ %	Abscisse minim. de ϵ'' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente relative moyenne	H ₂ O % résiduelle
160	21	19	47	0,56	6,6
200	14	10	24	0,64	5,5
300	0	0	0	0,94	4,1
400	0	0	0	1,28	3,5
800	0	0	0	1	0,40

Comme pour ϵ' , la figure 38 montre que les pertes semblent étroitement liées à la présence d'eau sur le gel. Pour un dégazage à 800° C, la valeur de la permittivité du gel pur est très faible ($\epsilon'' = 8.10^{-3}$) par contraste avec la valeur correspondante ($\epsilon'' = 11,5.10^{-2}$) à 160° C. L'influence de l'eau résiduelle est donc plus sensible sur ϵ'' , ce qui est tout à fait normal. Les différences d'étalement des permittivités du gel pur en fonction de la température confirment les

résultats observés pour ϵ' . La décroissance est très forte pour un dégazage à 160° C puisqu'elle atteint 21 % en valeur relative. Les abscisses des minima de ϵ'' sont, comme nous l'avons déjà vu, toujours inférieures aux abscisses correspondantes de ϵ' ainsi que les retours aux valeurs initiales et elles décroissent régulièrement quand la température de chauffe croît. Les accidents des courbes sont encore présents sensiblement aux mêmes endroits que pour ϵ' . Ici, cependant, la décroissance disparaît plus tôt puisque l'adsorption d'ammoniac sur le gel traité à 300° C, débute par un palier sur lequel ϵ'' reste à peu près constant. Il semble que la limite de séparation des deux domaines considérés pour ϵ' , se soit déplacée vers des températures inférieures. Les pentes moyennes croissent encore avec le traitement thermique. Les résultats obtenus aux basses fréquences sont incertains à cause de la faible valeur des pertes et ils ne sont plus comparables avec ceux que nous étudions ici. En résumé, le phénomène affecte moins les pertes que les valeurs de ϵ' pour les faibles teneurs en eau.

B. Étude à 35 000 Mhz

Reprenons la même série d'expériences à 36 310 Mhz. Les variations de ϵ' et ϵ'' au cours de l'adsorption d'ammoniac sont représentées par les courbes de la figure 38.

Étude de ϵ'

Les principales caractéristiques des courbes relatives à ϵ' sont consignées dans le tableau suivant :

Temper. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta \epsilon' \%$	Abscisse minim. en ϵ' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente relative moyenne	H ₂ O % résiduelle
160	0,66	7,5	17	0,6	6,6
200	0,31	5,5	12	0,48	5,5
300	$\approx 0,06$	2,5	6	0,6	4,1
400	0	0	0	0,91	3,5
800	0	0	0	5,5	0,40

La décroissance de ϵ' est sensiblement atténuée pour cette fréquence, elle est même à peine visible lors de l'adsorption sur le gel dégazé à 300° C. A 160° C, elle est fortement contractée par rapport aux variations observées à 10 000 Mhz. Les abscisses des minima et des

retours aux valeurs initiales varient encore régulièrement en fonction de la température mais sont notablement inférieures ici. La dissymétrie de la décroissance subsiste tout en étant moindre que dans le cas précédent. Les accidents des courbes, qui apparaissent au delà de la décroissance, restent visibles approximativement aux mêmes endroits.

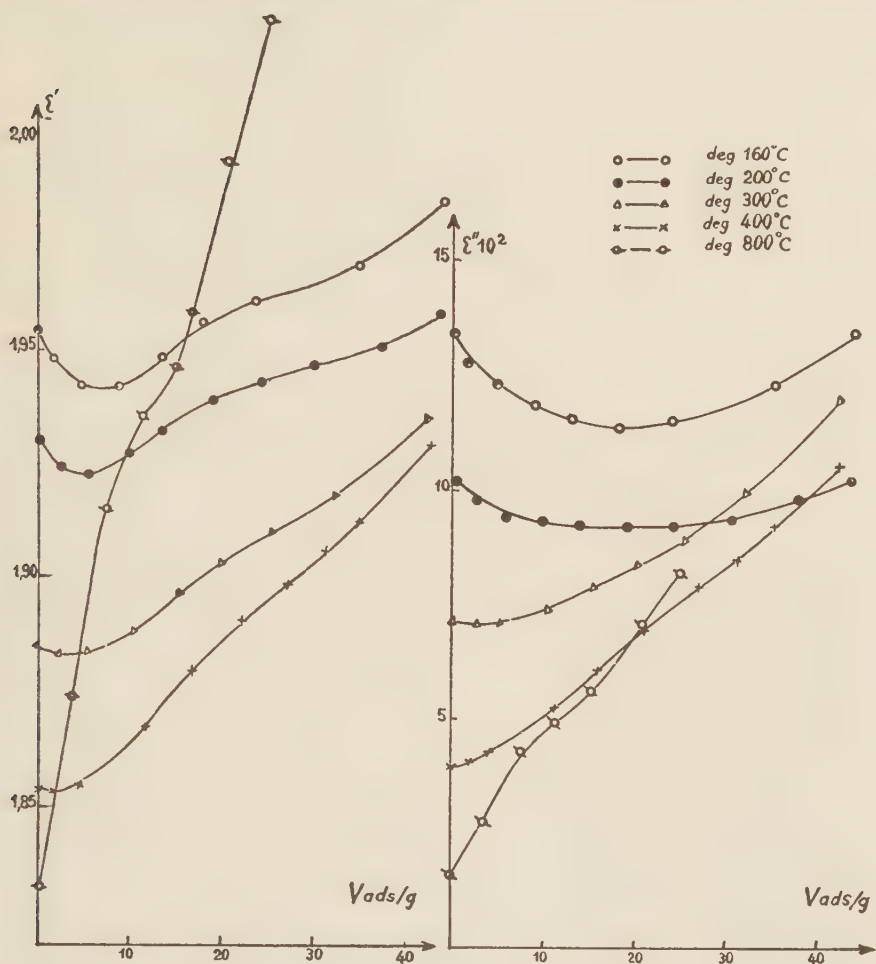


FIG. 38

Toutefois, celui qui est situé vers 20 cc/g d'ammoniac fixé sur les gels dégazés à 160° C et 200° C, prend une importance toute particulière. A 400° C, l'adsorption débute par un palier ce qui n'est pas le cas à 10 000 Mhz. Les pentes relatives, calculées par rapport aux mêmes échelles, sont nettement plus faibles ici, même pour le gel traité à 800° C pour lequel l'adsorption est représentée par deux sections pratiquement linéaires, séparées par une cassure qui n'apparaît pas à 3,2 Mhz et qui est plus proche de l'origine que celle observée à

10 000 Mhz. La limite de température pour laquelle la décroissance existe, est légèrement supérieure à celle que nous avons déterminée précédemment.

Les valeurs de la permittivité du gel pur sont également inférieures mais l'étalement diminue progressivement quand la température croît pour tendre finalement vers zéro par rapport aux résultats obtenus à 10 000 Mhz. Ce fait est à relier à la bande d'absorption électrique de l'eau pure qui correspond à une grande variation de la permittivité.

Étude de ϵ''

La décroissance est beaucoup plus nette que celle de ϵ' , comme l'indique la figure 38. Elle est dilatée par rapport à celle observée à 10 000 Mhz.

Rassemblons les résultats des courbes de la figure 38.

Temper. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta\epsilon''$ %	Abscisse minim. de ϵ'' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	Pente relative moyenne	H ₂ O % résiduelle
160	15,5	18	44	0,4	6,6
200	9,5	19	42	0,2	5,5
300	0	0	0	0,18	4,1
400	0	0	0	0,79	3,5
800	0	0	0	1,35	0,40

Les pertes décroissent presque aussi fortement en valeur relative qu'à 10 000 Mhz pour des températures de dégazage correspondantes. Comme nous l'avons déjà vu, l'abscisse du minimum de ϵ'' , pour une température donnée, est toujours supérieure à celle de ϵ' , à l'inverse de ce qui se passe dans l'autre cas étudié. Pour du gel dégazé à 160° C, la courbe est très régulière et les changements de concavité ne sont plus visibles; ils le sont à peine à 200° C. Contrairement à ce qui se passe à 10 000 Mhz, ϵ'' présente encore une tendance à la décroissance pour le gel traité à 300° C mais, celle-ci est tellement faible que nous ne la considérons pas. C'est aussi à partir de cette température que les changements de concavité réapparaissent mais ils ne correspondent pas exactement à ceux de ϵ' . Les courbes s'applatissent fortement pour devenir presque horizontales, ce qui rend difficile la localisation exacte de l'abscisse du minimum. La courbe d'adsorption sur le gel chauffé à 400° C est très régulière. Les pentes croissent encore avec la température mais elles sont relativement plus faibles qu'à 10 000 Mhz sauf pour le gel traité à 800° C.

Les valeurs des pertes du gel pur, à l'inverse de ϵ' , sont plus étalées qu'à 10 000 Mhz et les différences restent plus notables quand la température croît.

Ces deux séries d'expériences se complètent et permettent les mêmes conclusions. Celles-ci montrent l'importance capitale de l'eau résiduelle sur le gel. Il en faut une quantité suffisante pour que l'on

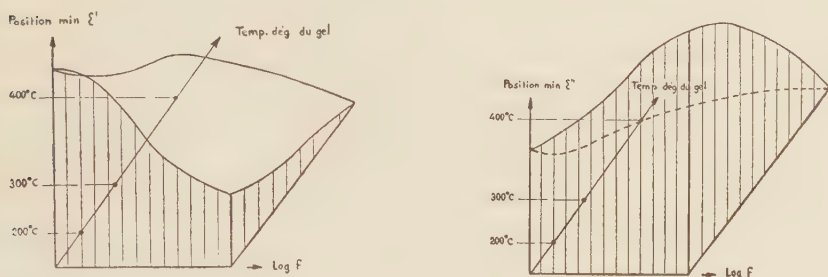


FIG. 39

observe la décroissance de la permittivité au début de l'adsorption d'ammoniac. Il semble vraisemblable de supposer que l'eau existe sous plusieurs formes qui ne sont pas équivalentes puisque le gel dégazé à 400° C en contient encore 3,5 % bien qu'il ne donne plus lieu au phénomène étudié.

Pour concrétiser ces résultats, les figures 39 représentent les surfaces de variation des abscisses des minima de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température de dégazage du gel et de la fréquence. Elles sont relativement régulières avec une zone où le phénomène s'amplifie considérablement. Celle-ci correspond à la fréquence opératoire que nous avons choisie pour cette étude.

IV. — INFLUENCE DU SUPPORT

Le comportement initial de la permittivité est, comme nous venons de le voir, fortement influencé par la nature du gaz adsorbé sur le gel de silice et il semble que la décroissance soit spécifique à l'ammoniac et à ses dérivés. Nous avons alors pensé qu'elle pourrait être due à l'action d'hydrogènes acides contenus dans le gel. De ce fait, le phénomène est vraisemblablement lié à la nature du support adsorbant et c'est pourquoi nous allons essayer de déterminer son influence.

En premier lieu, il faut tenir compte de l'action éventuelle des impuretés présentes dans le gel employé lequel est, somme toute, un produit industriel. Dans ce but, nous l'avons purifié par électrodialyse puis nous avons préparé du gel pratiquement pur. Nous avons, d'autre part, essayer de remplacer les hydrogènes acides présents dans le gel de silice, par des ions potassium, ce qui correspond à une neutralisation du support adsorbant. Il existe aussi une variété commerciale « macro-

poreuse » de gel de silice, elle a pour caractéristiques principales une surface plus petite et des pores beaucoup plus gros (ils peuvent atteindre 50 Angströms de diamètre). Nous avons enfin adsorbé de l'ammoniac sur du gel d'alumine hydraté.

A. Préparation et traitement de ces gels

1° Gel macroporeux :

Il est commercial et n'a subi aucun traitement particulier autre que les opérations habituelles de triage, broyage, tamisage et dégazage. Définissons ses principales caractéristiques (1) : il a une aire de 415 mètres carrés par gramme et il contient 3,5 % d'eau résiduelle en poids (rapportée à 100 grammes de SiO_2 anhydre) pour un dégazage à 200° C durant six heures. Le diamètre moyen des pores est supérieur à 20 Å, leur volume total étant de l'ordre de 0,759 centimètre cube par gramme de gel. Certains peuvent avoir couramment une taille supérieure à 50 Å, ce qui atténue notablement les effets capillaires éventuels.

2° Gel neutralisé :

Nous avons essayé de remplacer les hydrogènes acides par des ions potassium. Pour cela, nous avons opéré de la manière suivante : le gel tamisé (40 grammes environ) est mis dans une ampoule sur laquelle on fait le vide à la température ambiante en pompant quelques minutes. Ensuite elle est mise en contact avec une autre ampoule également sous vide et remplie d'eau distillée, en équilibre avec sa tension de vapeur à la température ordinaire. Cette technique a pour but d'hydrater lentement le gel sans qu'il soit brutalement au contact direct de l'eau car la chaleur d'hydratation est très élevée et elle risque de modifier profondément la surface et la structure du support. Le gel humidifié est mis ensuite dans de l'eau. Une solution aqueuse (2 litres) d'acétate de potassium R.P. de concentration 1,5 Mole par litre est mélangée au gel dans un ballon. Ce récipient est plongé dans un bain thermostaté à 30° C et l'ensemble gel-solution est brassé par un agitateur en verre. Ce traitement dure soixante-douze heures consécutives avec plusieurs renouvellements de la solution d'acétate de potassium. La solution résiduelle est chaque fois filtrée et on en détermine le pH qui tend à se stabiliser au cours du deuxième jour. Ensuite, le gel est lavé pendant huit jours avec de l'eau distillée qui débite automatiquement par un siphon. Cette opération est surveillée par mesure du pH. Enfin le gel est séché à 120° C, durant quatre heures; ce traitement permet de remplacer la plupart des ions hydrogènes par des ions potassium (toutefois il y a vraisemblablement

(1) Nous avons déterminé nous-mêmes ces caractéristiques par la méthode B. E. T. (1), à l'aide d'adsorption d'azote et de butane et nous avons pris pour points de comparaison, les résultats d'autres auteurs (9 et 32).

blement une légère hydrolyse au cours du lavage, comme nous aurons l'occasion de le constater) sans beaucoup modifier la structure. La surface est de 500 mètres carrés par gramme, elle a donc subi une diminution sensible alors que le diamètre des pores a augmenté.

3° Gel obtenu au laboratoire :

Il est préparé par hydrolyse, à la température ordinaire, d'orthosilicate d'éthyle rigoureusement pur. L'eau utilisée étant bidistillée il n'y a, dans ce gel, aucune autre impureté que des groupements éthyle. Nous ne mettons pas de réactif (en particulier pas d'acide) pour favoriser l'hydrolyse qui ne se réalise que très lentement. Nous n'agitions pas la solution. Le résidu de l'hydrolyse est lavé à l'eau distillée puis séché lentement en étuve chauffée jusqu'à 100° C. Il est à nouveau lavé très soigneusement avec contrôle du pH et analyse des eaux résiduelles pour éliminer le plus possible l'alcool formée puis il est séché et on le laisse vieillir un mois ou deux, ce qui lui permet d'acquérir une certaine dureté. Il est ensuite prêt pour les expériences. Sa surface est de l'ordre de 900 mètres carrés par gramme pour un dégazage de 200° C, pendant six heures.

4° Gel purifié par électrodialyse :

Il est mis dans l'eau suivant la technique du gel neutralisé puis il est placé dans l'appareil à électrodialyse. Celui-ci se compose d'un cylindre de verre de 20 centimètres de long et de 12 centimètres de diamètre qui comporte un trou (suivant une génératrice) permettant l'agitation. Il est fermé par deux membranes de cellophane suivies de papier filtre comprimé par deux blocs de graphite servant d'électrodes. Dans chacune de celles-ci, est creusé un canal permettant la circulation d'eau distillée qui vient remplir une cavité bouchée par la cellophane. Cette dernière est donc imbibée d'eau, d'un côté par la solution à purifier, de l'autre par l'eau distillée de l'électrode, qui est recueillie dans un récipient. Une tension de 220 volts continus est appliquée entre les deux extrémités du cylindre, l'intensité variant de 900 mA à 12 mA, en une vingtaine d'heures environ. Le mélange est agité de manière intermittente. L'analyse des eaux des électrodes montre la présence de traces d'ions Cl^- et Fe^{3+} . Enfin, le gel est séché à 120° C pendant quatre heures. Ce traitement diminue légèrement la surface qui n'est plus que de 696 mètres carrés par gramme et il élève légèrement la teneur en eau résiduelle.

B. Étude de ces gels

Étudions maintenant les variations de permittivité de ces différents gels de silice dégazés à 200° C, dans nos conditions habituelles, sur lesquels de l'ammoniac est adsorbé. Une analyse comparative pour ϵ' et ϵ'' nous permettra d'apprécier plus aisément les différences apparues. Ces expériences sont toujours réalisées à 10 000 Mhz.

Étude de ϵ'

Rassemblons les principales caractéristiques des courbes de variations de ϵ' dans le tableau suivant :

Support	$\Delta \epsilon' \%$	Abscisse minim. de ϵ' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	ϵ'_0
macroporeux. .	0,85	15	37	2,103
gel neutralisé. .	0,30	5,5	11	1,985
gel préparé. . .	1,30	15	40	2,04
gel purifié . . .	1,45	21	46	2,15

Comme le montre la figure 40 le gel macroporeux présente, lui aussi, une décroissance de ϵ' au début de l'adsorption d'ammoniac mais elle est plus faible que celle du gel microporeux. L'abscisse du minimum de ϵ' et le retour à la valeur initiale sont sensiblement les mêmes dans les deux cas. Nous remarquons toujours deux accidents : le premier vers 30 cc/g et le second vers 50 cc/g d'ammoniac adsorbé; ils ont donc lieu pour des abscisses légèrement différentes de celles du gel ordinairement utilisé. La dissymétrie est encore visible mais il faut tenir compte du premier accident, situé avant le retour à la valeur initiale. La désorption est aisée jusque vers 15 cc/g de gaz résiduel et elle nous conduit à une valeur finale de ϵ' inférieure à celle du minimum, ce qui montre, une fois de plus, que le phénomène n'est pas réversible. La valeur initiale de la permittivité du gel pur est, ici, très peu inférieure.

Le gel neutralisé à l'acétate de potassium présente des caractéristiques remarquables comme on le voit sur la figure 41. Il y a une légère décroissance de ϵ' au début de l'adsorption d'ammoniac mais elle peut être due à des hydrogènes acides réapparus par hydrolyse au cours du lavage ou à des sites qui n'ont pas été atteints par l'acétate de potassium. Elle est très faible puisque le minimum a lieu vers 5,5 cc/g d'ammoniac adsorbé et le retour à la valeur initiale s'effectue pour 11 cc/g. La disparition de tous les accidents constitue un fait capital pour l'interprétation des résultats. En effet, ϵ' varie de manière rectiligne à partir de 15 cc/g d'ammoniac fixé. La valeur initiale ϵ'_0 est plus faible que celle du gel ordinaire, la neutralisation la faisant passer de 2,118 à 1,985. Ce traitement fait décroître la permittivité et c'est une constatation très importante, comme nous le verrons ultérieurement. Nous avons désorbé mais cette opération est pratiquement réversible (jusque vers 8 cc/g), c'est pourquoi nous ne représentons pas la courbe.

La figure 42 représente les variations de ϵ' du gel que nous avons

○—○ Adsorption
 ×—× Désorption

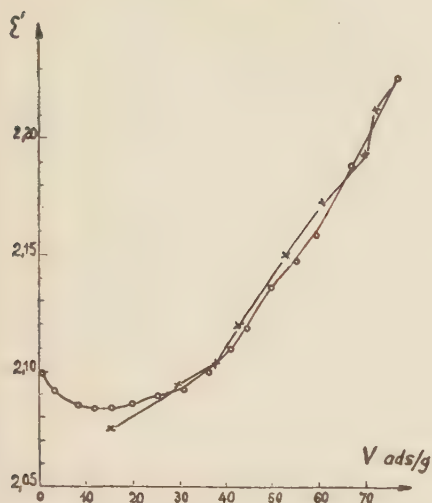


FIG. 40



FIG. 41

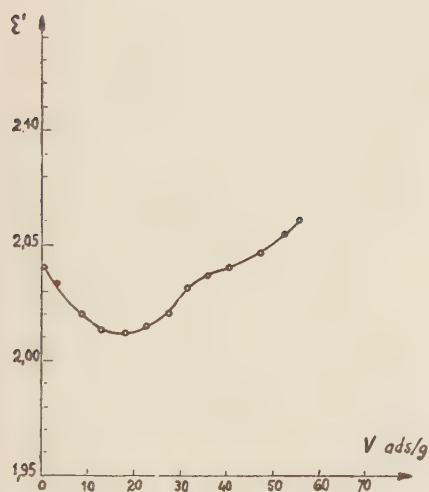


FIG. 42

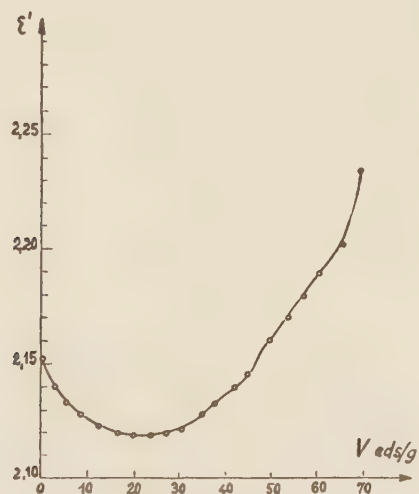


FIG. 43

préparé. Les caractéristiques de cette courbe sont analogues à celles du gel commercial couramment utilisé. Il semble donc que les impuretés sont sans effet sur la décroissance. En particulier, l'abscisse du minimum de ε' et le retour à la valeur initiale sont identiques dans les deux cas. La permittivité du gel pur ε'_0 est un peu plus faible mais il faut remarquer que notre gel n'a pas vieilli assez longtemps, ce qui entraîne des modifications de structure. Le changement de concavité vers 30 cc/g d'ammoniac adsorbé est beaucoup plus net.

Le gel purifié par électrodialyse présente quelques modifications surtout en ce qui concerne les accidents qui ont presque disparu pour ε' , comme on peut s'en rendre compte sur la figure 43. La décroissance est de 1,45 %; elle est donc un peu plus faible que pour le gel non purifié. L'abscisse du minimum et le retour à la valeur initiale ont lieu pour de plus grandes quantités d'ammoniac adsorbé mais on peut interpréter ce fait comme étant la conséquence d'un accroissement du pourcentage d'eau résiduelle. L'augmentation de la permittivité du gel pur ε'_0 confirme cette hypothèse. Les variations de ε' se rapprochent de celles du gel macroporeux. Les impuretés semblent, ici encore, sans aucune action sur la décroissance.

Étude de ε''

Groupons toujours les principaux résultats dans un tableau

Support	$\Delta\varepsilon''$ %	Abscisse minim. de ε'' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g	ε''_0
macroporeux. .	13,5	12	20	0,07
gel neutralisé .	0	0	0	0,04
gel préparé. . .	10	13	27	0,083
gel purifié . . .	22,5	17	39	0,097

Les variations de ε'' relatives au gel macroporeux sont représentées par la figure 44. La décroissance est du même ordre de grandeur que celle du gel microporeux, ainsi que l'abscisse du minimum et le retour à la valeur initiale. Les accidents, bien que plus visibles, correspondent à ceux de ε' . La dimension des pores modifie peu le comportement de ε'' au cours de l'adsorption d'ammoniac. Les pertes, lors de la désorption, sont toujours plus élevées que les valeurs observées pendant l'adsorption et la valeur finale est plus grande que la valeur initiale, contrairement à ce que l'on constate pour ε' . Les éventuelles condensations capillaires sont donc sans effet.

Les pertes du gel neutralisé ne présentent plus de décroissance au



FIG. 44

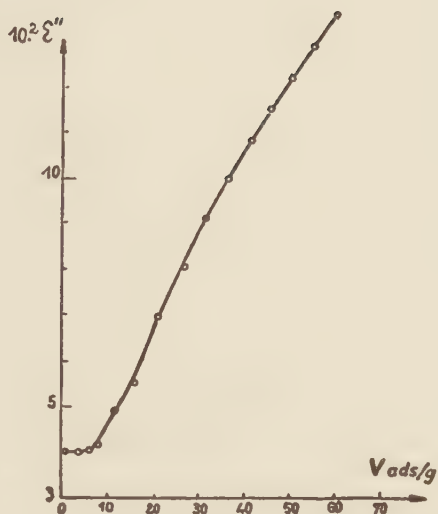


FIG. 45

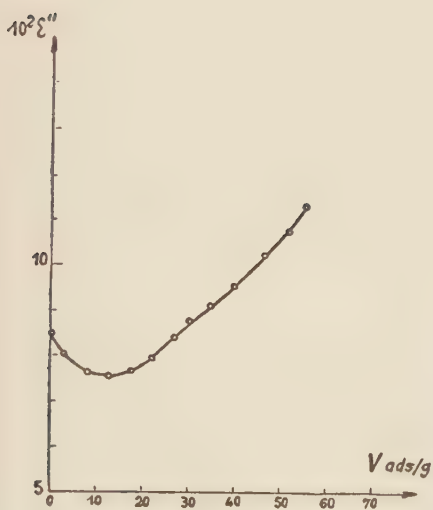


FIG. 46

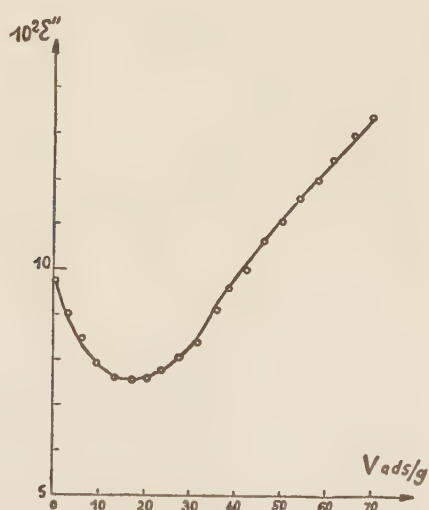


FIG. 47

cours de l'adsorption d'ammoniac. Comme le montre la figure 45, la courbe débute par un palier horizontal puis elle varie pratiquement suivant deux sections rectilignes séparées par un très léger changement de pente. Ces résultats confirment les effets de la neutralisation sur la décroissance et sur les discontinuités. La valeur initiale ε_0'' est faible puisqu'elle a diminué de moitié par rapport à celle du gel ordinaire.

Les pertes du gel que nous avons préparé varient suivant les indications de la figure 46. La décroissance de ε'' est un peu plus faible que celle du gel commercial mais l'abscisse du minimum et le retour à la valeur initiale sont un peu plus élevés. Il faut voir là encore l'influence de l'eau résiduelle en excès par rapport au gel ordinaire, comme le montre ε_0'' ainsi qu'une structure légèrement différente. On doit aussi tenir compte des conséquences du vieillissement. De plus, il est évident que les deux produits, préparés dans des conditions différentes, ne sont pas complètement équivalents. Le but recherché était de déterminer le rôle éventuel des impuretés et il semble bien que celles-ci soient sans action appréciable sur le phénomène étudié.

Ce fait est encore confirmé par la figure 47 qui représente la variation des pertes du gel purifié par électrodialyse au cours de l'adsorption d'ammoniac. Nous trouvons une décroissance plus élevée pour ε'' , comparée à celle du gel non traité alors que c'est l'inverse pour ε' . Les abscisses du minimum et du retour à la valeur initiale sont elles aussi supérieures. Pour le gel pur, ε_0'' est plus grand, ce qui peut s'expliquer par un excès d'eau résiduelle et une petite modification de structure consécutive au traitement subi. L'accident situé vers 40 cc/g d'ammoniac adsorbé est à nouveau visible contrairement à ce qui se passe pour ε' . Cette expérience confirme la précédente quant au rôle des impuretés mais ce traitement paraît modifier quelque peu la nature du gel.

Nous venons de montrer que certaines modifications du support adsorbant permettent encore de retrouver la décroissance de la permittivité au début de l'adsorption d'ammoniac. Les variations de surface et les impuretés sont pratiquement sans effet sur le phénomène alors que la neutralisation le fait pratiquement disparaître. Nous allons de nouveau confirmer ces faits par l'expérience suivante.

C. Adsorption d'ammoniac sur gel d'alumine

Nous nous sommes proposés de modifier entièrement le support et c'est pourquoi nous avons choisi du gel d'alumine que nous avons traité de la même manière que le gel de silice, tant pour le broyage que pour le dégazage. Nous ne représentons pas les courbes relatives aux résultats obtenus parce que l'étude des discontinuités et des pentes sort du cadre de notre travail. Notre seul but était de déterminer s'il y avait encore décroissance de la permittivité au début de l'adsorption d'ammoniac.

Nous avons choisi un gel peu hydraté (pour chromatographie) et un gel très hydraté (il contenait 50 % d'eau en poids) et, après les avoir dégazés sous vide durant 6 heures, nous avons étudié l'adsorp-

tion suivant notre technique habituelle. Dans les deux cas, nous n'avons pas observé de décroissance initiale. Elle est donc liée à la nature chimique du support considéré.

Ces résultats permettent certaines conclusions. Le diamètre des pores, l'éventuelle « condensation capillaire », la présence possible d'impuretés et l'étendue de la surface ne semblent pas à l'origine de la décroissance observée. Par contre, comme le montrent les expériences sur le gel traité à l'acétate de potassium et sur l'alumine, la nature chimique de la surface active, vraisemblablement son acidité, est prédominante ainsi que la structure des sites qui la composent (adsorption de butane).

Nous allons encore examiner dans le chapitre suivant un aspect important du problème qui nous est nécessaire pour préciser les hypothèses relatives à l'interprétation du phénomène étudié.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DU GEL DE SILICE PUR EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE

Les recherches précédentes ayant mis en évidence le rôle essentiel de la nature de l'eau fixée, nous nous sommes proposés de procéder à une étude systématique des propriétés diélectriques du gel pur, dégazé pendant 6 heures à 200° C.

Ses principales caractéristiques ont été définies précédemment (rappelons qu'après ce traitement, il contient encore 5,5 % d'eau en poids rapporté à 100 g de SiO₂ anhydre). Nos mesures montrent une variation de permittivité dans le domaine de fréquence expérimenté que nous allons résumer dans le tableau suivant :

Fréquence en Mhz	ε'	ε''
3 000	2,132	0,057
10 000	2,118	0,079
17 844	2,110	0,105
18 893	2,100	0,115
21 210	2,062	0,149
23 036	2,031	0,1945
36 250	1,93	0,102

Nous avons cherché à préciser ces résultats et à les interpréter. Rappelons que le point de départ de toutes les représentations des variations de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence,

est fourni par les formules classiques de DEBYE [réf. 11, 34 et 35], qui s'écrivent :

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \\ \varepsilon'' &= (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2}\end{aligned}\tag{1}$$

(ε_s = permittivité avant la bande)

(ε_{∞} = permittivité après la bande)

en introduisant un temps de relaxation unique τ_0 . Le diagramme correspondant se trace habituellement en portant les quantités sans dimension $(\varepsilon' - \varepsilon_{\infty})/(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})$ et $\varepsilon''/(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})$ en fonction de $\log_e \omega \tau_0$. On obtient ainsi la représentation classique d'une bande d'absorption électrique, reproduite par la figure 48.

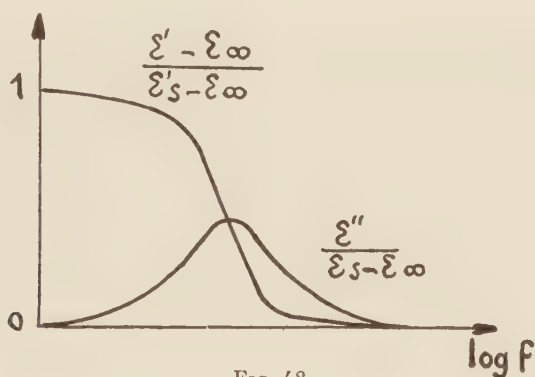


FIG. 48

La figure 49 représente la bande d'absorption déterminée expérimentalement pour le gel de silice. Une certaine difficulté apparaît pour choisir ε_s et ε_{∞} . Dans le premier cas, il semble légitime de prendre la valeur à 3 000 Mhz. Le choix de ε_{∞} est plus délicat puisque la valeur à 35 000 Mhz ne correspond vraisemblablement pas à la valeur limite.

Qualitativement, la courbe obtenue (fig. 49) a bien l'allure voulue avec un maximum très net pour ε'' , correspondant à un temps de relaxation : $\tau_0 = 6,8 \cdot 10^{-12}$ secondes. Si on compare d'une manière plus précise ces résultats avec le cas théorique (fig. 48), on voit cependant que ε'' ne s'annule pas en dehors de la bande, laissant apparaître une absorption électrique due à une autre cause que celle qui provoque cette bande. L'écart avec les relations de DEBYE est bien mis en évidence en adoptant la représentation de COLE et COLE [réf. 33] qui consiste à porter ε' en abscisse et ε'' en ordonnée. Lorsque les relations (1) sont vérifiées les valeurs pour les différentes fréquences doivent se disposer sur le cercle :

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2\tag{2}$$

La figure 50 rend compte de cette représentation. Même en laissant de côté le point extérieur qui nous paraît cependant particulièrement précis, le diagramme s'écarte notablement d'un cercle, confirmant

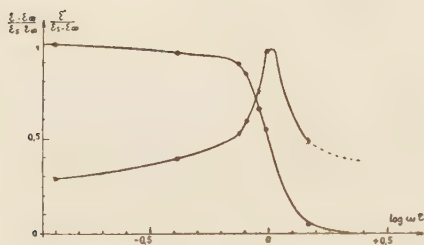


FIG. 49

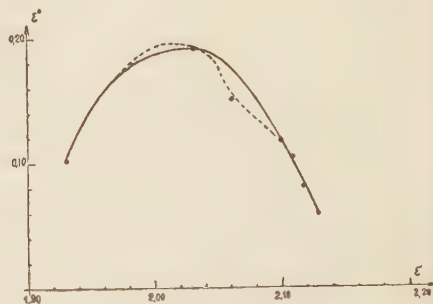


FIG. 50

ainsi un mécanisme de relaxation plus complexe que celui qui permet de retrouver les formules de DEBYE. L'accord serait meilleur si une partie de ε'' ($0,1 \cdot 10^{-2}$ par exemple), était laissée de côté ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus. La distribution des temps de relaxation qui serait nécessaire pour interpréter nos expériences, permet de conclure à une valeur prédominante au voisinage de $\tau_0 = 6,8 \cdot 10^{-12}$ seconde. Nous avons essayé de rapprocher ce résultat du temps de relaxation de l'eau liquide. A la température ambiante [réf. 34], on obtient alors $\tau_{\text{eau}} = 10,0 \cdot 10^{-12}$ seconde. La comparaison n'est guère possible directement étant donné les différences considérables de la constante diélectrique dans les deux cas. On sait que divers auteurs ont proposé des méthodes pour déduire un *temps de relaxation vrai* τ^* du temps apparent τ . Si l'on prend en particulier l'expression proposée par J. G. POWLES [réf. 34], soit

$$\tau^* = \tau \cdot \frac{2 \varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{3 \varepsilon_0}$$

on obtient :

$$\text{eau} : \tau^* \neq \frac{2}{3} \tau = 6,6 \cdot 10^{-12} \text{ seconde}$$

$$\text{gel de silice} : \tau^* = 0,97 \tau = 6,6 \cdot 10^{-12} \text{ seconde}$$

L'accord entre ces valeurs est évidemment remarquable et suggère un mécanisme de relaxation comparable à celui qui intervient dans l'eau liquide. Avouons, malgré cela, que ce résultat devrait être complété pour pouvoir être tenu comme définitif, par des déterminations à températures différentes de manière à comparer les énergies d'activation dans les deux cas. La technique que nous utilisons ne permet pas aisément de telles mesures.

Cette interprétation du comportement de ε' et ε'' en fonction de la fréquence, amène à chercher si la teneur en eau du gel ne pourrait pas être déduite de la variation $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ de la permittivité. Le milieu

étudié se présenterait comme un mélange eau-silice et on pourrait chercher à utiliser les nombreuses formules proposées pour représenter la constante diélectrique d'un mélange. On ne peut d'ailleurs obtenir que des indications, étant donné notre ignorance sur l'état réel de l'eau au sein du gel. Dans l'hypothèse où l'eau, de constante diélectrique ϵ_1 , existerait sous forme de sphères dispersées dans un milieu de constante ϵ_2 , la relation de MAXWELL [réf. 37] donne pour constante diélectrique moyenne ϵ

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \neq p$$

p désignant la fraction de volume occupée par l'eau. La relation de BRUGGEMAN [réf. 37] donne le même résultat. Pour le gel étudié, il paraît raisonnable de prendre $\epsilon_2 = \epsilon_\infty$ et on obtient ainsi $p = 0,2/5,99 = 3,3 \%$. La quantité d'eau par gramme de gel se calcule en tenant compte de la densité (voir p. 50) et a pour valeur $3,3/0,66 = 5$ pour 100 grammes de gel. Ce résultat, très voisin de celui obtenu par dosage direct (5,5 g), semblerait nous inciter à considérer le gel dégazé à 200° C comme un simple mélange eau-silice. Toutefois, rappelons que les formules employées ne sont qu'approximatives et surtout très peu sensibles au choix de ϵ_1 , du moment qu'il est grand, ce qui enlève un caractère significatif à l'accord obtenu. La réalité est probablement plus complexe, comme le montreront d'autres séries d'expériences, notamment d'adsorption d'ammoniac qui paraît irréductible à un simple phénomène de dissolution et la fixation d'eau qui traduit un comportement tout particulier du gel.

L'étude que nous venons de faire montre le rôle considérable de la fréquence sur les propriétés diélectriques du gel de silice pur. De plus, elle permet d'attribuer ce comportement à l'eau présente dans le gel. Ce résultat nous a amené à préciser l'hypothèse faite pour expliquer la décroissance de ϵ' et ϵ'' lors de l'adsorption d'ammoniac qui serait due à la neutralisation d'hydrogènes acides. A cet effet, pour les différentes fréquences relatives à nos expériences, nous avons calculé l'écart $\Delta\epsilon'$ entre la valeur de ϵ' mesurée pour du gel ayant adsorbé une certaine quantité d'ammoniac et la valeur correspondante pour le gel pur, ainsi que la quantité $\Delta\epsilon''$ définie de la même manière. Les courbes 51 et 52 sont tracées dans ces conditions et ce sont les secondes qui donnent les informations les plus immédiates puisque l'action d'un facteur de polarisation est certainement plus localisée sur la variation de ϵ'' avec la fréquence que sur celle de ϵ' , ce que la figure 48 rend évident *a priori*.

L'examen de la figure 52 apparaît alors comme particulièrement fructueux et révèle en premier lieu une bande négative croissant rapidement avec la quantité d'ammoniac adsorbée; cette évolution confirme la disparition d'un facteur de pertes présent sur le gel pur. De plus, cette bande correspond sensiblement à la courbe d'absorption du gel pur (fig. 49). Ce fait démontre sans ambiguïté que le facteur disparaissant lors de l'adsorption initiale de l'ammoniac, est également celui qui est responsable de la bande d'absorption électrique observée.

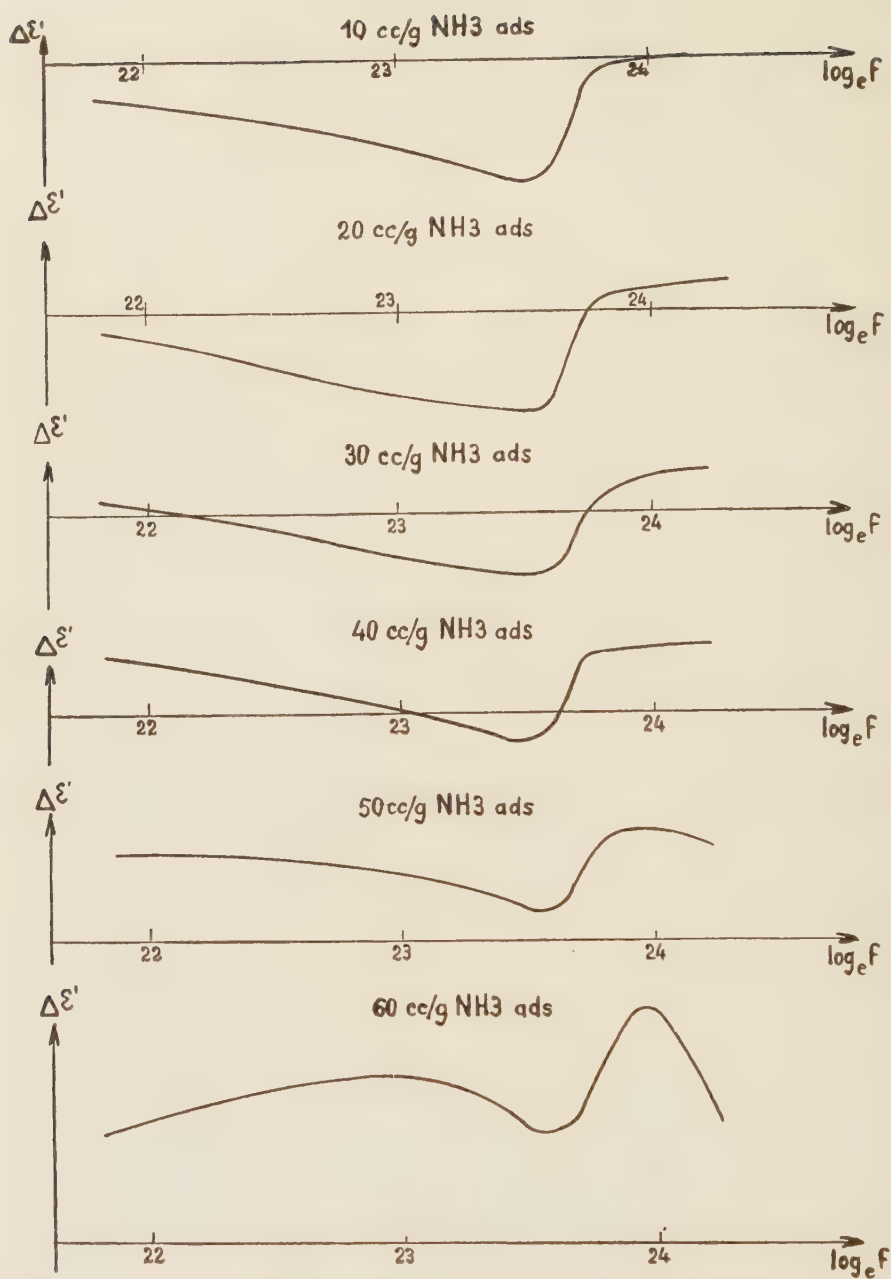


FIG. 51

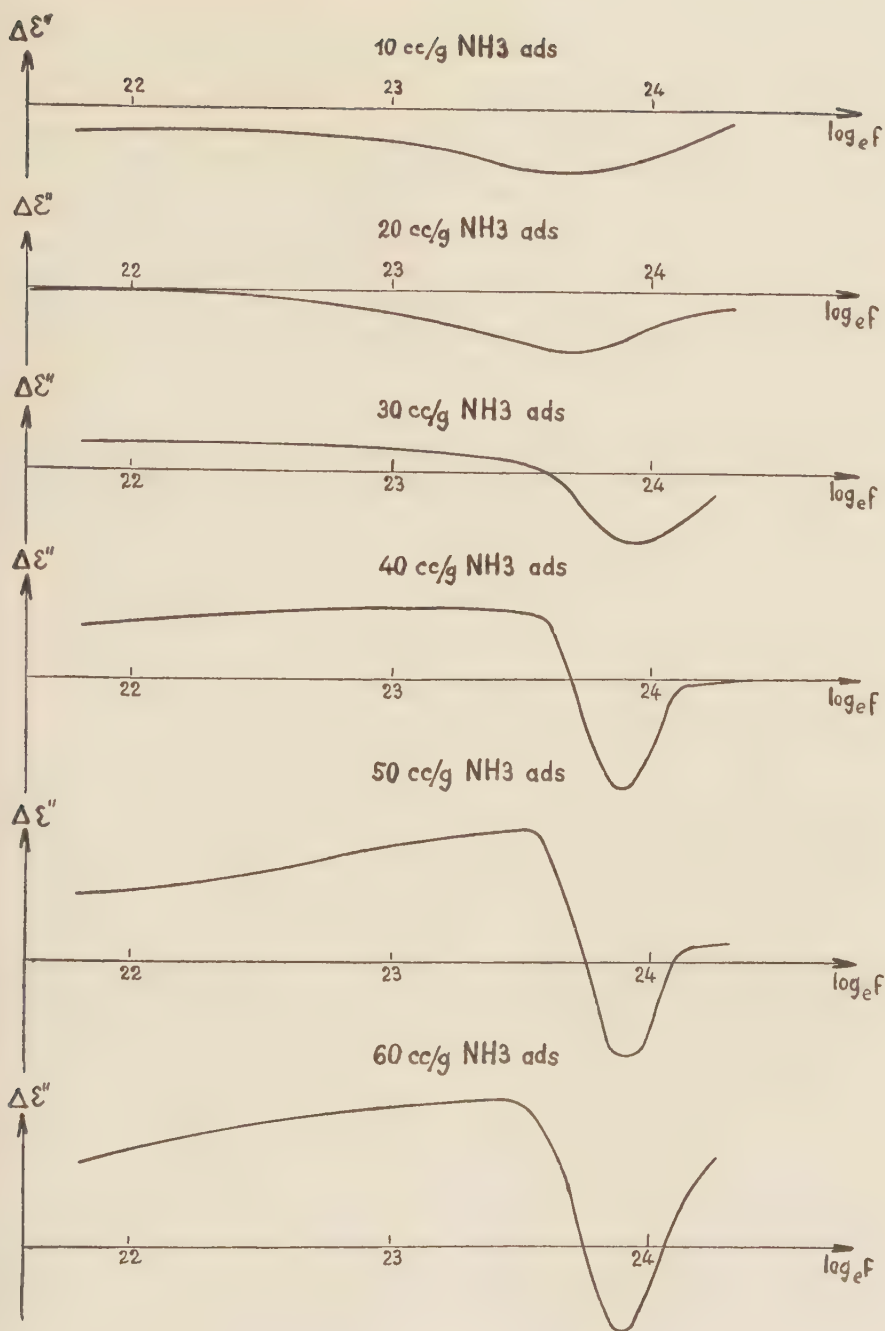


FIG. 52

Remarquons aussi que l'ordonnée du minimum de $\Delta\epsilon''$ ne croît plus avec la quantité d'ammoniac adsorbée au delà de 40 cc/g et il semble que l'on puisse interpréter cette évolution en fonction d'un changement du mécanisme d'adsorption. Si maintenant, au lieu de porter notre attention sur la partie négative de $\Delta\epsilon''$ correspondant à ce qui disparaît du gel, nous considérons la partie positive, elle doit refléter l'influence de ce que l'on fixe. La première phase de l'adsorption est relative à une modification intéressant essentiellement les fréquences inférieures à celle du minimum; on peut alors penser que l'ammoniac se fixe sous une forme donnant lieu à des temps de relaxation plus élevés que dans le cas de l'eau. Au contraire, la remontée de $\Delta\epsilon''$ pour les hautes fréquences à partir de 50 cc/g d'ammoniac, correspond à des temps de relaxation plus courts, donc à des liaisons plus rigides.

Le comportement de $\Delta\epsilon'$ ne nous permet pas d'avoir d'autres informations. Il en est de même des diagrammes de COLE et COLE (fig. 53) qui s'écartent considérablement de la forme obtenue avec

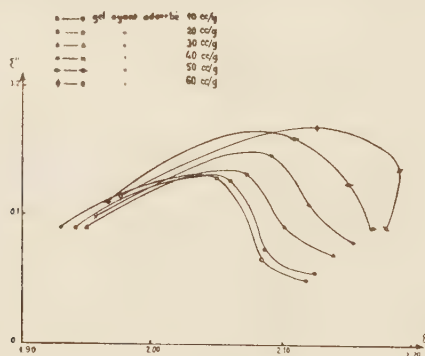


FIG. 53

un temps de relaxation unique, comme on pouvait le prévoir. La déformation évolue et les courbes tendent à devenir plus régulières pour de grandes quantités d'ammoniac adsorbé.

CHAPITRE VIII

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Au cours de l'étude expérimentale précédente, nous avons formulé des hypothèses concernant le processus de fixation de l'ammoniac sur le gel de silice. Nous allons maintenant discuter cette question d'une manière plus complète en cherchant à interpréter l'ensemble de nos expériences.

I. — HYPOTHÈSES RELATIVES A LA NATURE DE LA FIXATION D'AMMONIAC SUR LE GEL DE SILICE

A. *Certitude de chimisorption*

Certains indices prouvent que le début de l'adsorption est de nature chimique. Les travaux de BASTICK [32] font apparaître une chaleur d'adsorption très élevée pour les premières fractions d'ammoniac fixé. Cet auteur étudie les possibilités de fixation et il conclut, lui aussi, à une chimisorption initiale.

Nos propres mesures nous ont montré que la désorption de l'ammoniac devenait impossible, dans les conditions ordinaires, au-dessous de 23 cc/g résiduels. Un résultat analogue a été obtenu pour la triméthylamine et pour la vapeur d'eau, alors que pour la plupart des autres gaz, même polaires, la désorption peut aller jusque vers 1 cc/g résiduel. Ce caractère irréversible de l'adsorption suggère tout naturellement un mécanisme mettant en jeu des énergies considérables, de l'ordre probablement des énergies de liaison, autrement dit une chimisorption.

Nous laissons de côté le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau. La présence dans le gel d'atomes d'oxygène plus ou moins chargés, ainsi que d'oxhydriles, ouvre la possibilité de nombreuses liaisons hydrogène qui peuvent être plus fortes que dans le cas de l'eau et permettent d'interpréter la rétention. Portons notre attention sur le cas de l'adsorption de l'ammoniac.

On pourrait considérer que la fixation est due à un mécanisme de liaisons hydrogènes mais celles-ci seraient certainement moins fortes que dans le cas de l'eau et il semble préférable, à la suite de nombreux

auteurs, de supposer que l'ammoniac se fixe sous forme d'ions NH_4^+ . Nous citerons notamment les travaux faits en spectrographie infra-rouge [réf. 38] et en résonance paramagnétique nucléaire. L'étude de BASTICK lui permet de conclure que l'énergie mise en jeu, au début de l'adsorption, est de l'ordre de grandeur voulue et il considère ce processus comme étant celui qui s'accorde le mieux avec l'ensemble de ses résultats. Nous citerons encore un travail très curieux [réf. 40], réalisé en étudiant les variations de volume d'un verre silicique au cours de l'adsorption de divers gaz. La technique interférentielle utilisée permet de mettre en évidence le comportement tout particulier de l'ammoniac dont l'adsorption amène une contraction considérable à la température ordinaire, avec un minimum vers 15 cc/g de gaz adsorbé, qui se trouve être également la valeur correspondant au minimum de ϵ' à 10 000 Mhz, dans nos mesures. Cette coïncidence ne peut avoir d'ailleurs de signification bien précise du fait qu'il ne s'agit pas de la même substance. Tout au plus, suggère-t-elle un parallèle entre l'effet de contraction et nos propres résultats. Les auteurs de ces travaux admettent que cette diminution de volume est due à un effet électrostatique lié à la présence d'ions.

Nos propres recherches s'interprètent elles aussi en supposant qu'il y a une chimisorption initiale, consécutive à la formation d'ions ammonium. Cette hypothèse nous semble tout à fait en accord avec les résultats suivants :

a) La décroissance de ϵ' et de ϵ'' lors de l'adsorption, n'intervient que pour les deux gaz (ammoniac et triméthylamine) susceptibles de former des ions positifs.

b) Cette décroissance apparaît lors de l'adsorption sur le gel de silice qui possède des fonctions acides mais non sur l'alumine, même très hydratée, dont le caractère amphotère ne facilite probablement pas la formation aussi aisée de tels ions.

c) La décroissance disparaît pratiquement si le gel est traité préalablement à l'acétate de potassium de manière à éliminer les fonctions acides les plus fortes. La faible décroissance qui subsiste alors, est vraisemblablement consécutive à une légère hydrolyse due au lavage.

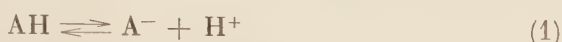
d) La décroissance est au contraire considérablement augmentée si on adsorbe d'abord du gaz chlorhydrique sur le gel (ce qui augmente son acidité), puis de l'ammoniac comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Ces résultats nous permettent, semble-t-il, d'adopter sans réserves l'hypothèse d'une phase initiale de fixation de l'ammoniac sous forme d'ions ammonium et, cela, avec la participation des ions H^+ du gel de silice.

Nos études sur le gel purifié par électrodialyse puis sur celui que nous avons préparé par l'hydrolyse d'orthosilicate d'éthyle, montrent de plus que les ions hydrogènes intervenant ne sont pas dus aux impuretés mais correspondent à la constitution même du gel de silice. Nous verrons que l'analyse de nos expériences nous permettra d'obtenir des informations plus précises sur cette acidité propre au gel.

B. Interprétation de nos expériences sur l'adsorption de l'ammoniac

Les conclusions précédentes nous ont amené à essayer d'interpréter la décroissance observée en supposant que le gel de silice possède des fonctions acides. Nous avons commencé cette étude en admettant qu'il s'agit d'acides faibles pour lesquels l'ionisation donne un équilibre du type

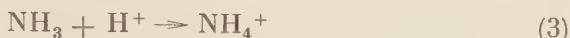


que nous allons essayer d'exploiter en supposant, pour simplifier, un seul type de fonction acide.

En laissant de côté, pour l'instant, les difficultés que peut soulever la définition des concentrations dans le cas étudié, nous pouvons appliquer la loi d'action de masse à (1) en écrivant :

$$\frac{[\text{A}^-] [\text{H}^+]}{[\text{AH}]} = k_a \quad (2)$$

L'ammoniac adsorbé neutralise l'acide en formant des ions NH_4^+ , soit :



Désignons par C_0 la concentration initiale de l'acide et caractérisons la quantité d'ammoniac adsorbée par la concentration x supposée suffisamment faible pour que tout l'acide ne soit pas neutralisé. On a pratiquement :

$$[\text{NH}_4^+] = x = [\text{A}^-] \quad \text{et} \quad [\text{H}^+] = k_a \cdot \frac{(C_0 - x)}{x} \quad (4)$$

Examinons le comportement diélectrique. Supposons une première contribution propre aux protons H^+ et une seconde due aux ions NH_4^+ créés. Nous devons alors avoir

$$\epsilon = A_1 \cdot \frac{C_0 - x}{x} + B_1 x + C_1 \quad (5)$$

où C_1 représente la contribution des termes étrangers à la réaction chimique envisagée. Il est vraisemblable que les constantes A_1 , B_1 et C_1 dependent de la fréquence et de la température de dégazage du gel. La relation (5) est valable pour ϵ' et ϵ'' avec des coefficients évidemment différents et nous l'écrirons en abrégé :

$$y = \frac{A}{x} + B x + C \quad (6)$$

Nous poserons suivant le cas : $y = \epsilon'$ ou $y = \epsilon''$ avec les coefficients ponctués de manière analogue.

Le minimum de y est obtenu pour la concentration

$$x_m = \sqrt{\frac{A}{B}} = \sqrt{\frac{A_1 C_0}{B_1}}$$

La fonction (6) possède une asymptote verticale pour $x = 0$ qui n'a pas de réalité physique et l'allure de la courbe correspondante ne sera pas valable au voisinage de l'origine. C'est une conséquence classique des approximations faites et il serait nécessaire de considérer à part le cas de x nul. Nous avons pris trois points expérimentaux pour calculer les coefficients puis nous avons comparé l'équation obtenue à la courbe réelle. Dressons un tableau des coefficients et faisons une vérification.

Tableau des coefficients de la relation (6) pour ε'

Fréquence en Mhz	Temper. de dégaz. du gel en degrés C	A'	B'	C'
3 000	200	0,119	0,0015	0,090
10 000	200	0,290	0,00178	2,034
21 000	200	0,100	0,0016	2,025
35 000	200	0,0445	0,0016	1,907
10 000	160	0,447	0,00174	2,070
10 000	300	0,260	0,0044	1,883

Tableau des coefficients de la relation (6) pour ε''

Fréquence en Mhz	Temper. de dégaz. du gel en degrés C	A''	B''	C''
3 000	200	0,060	0,00075	0,0375
10 000	200	0,088	0,00116	0,048
21 000	200	0,236	0,00139	0,087
35 000	200	0,079	0,00052	0,077
10 000	160	0,1186	0,00098	0,066
10 000	300	0,003	0,00064	0,066

Nous avons effectué les calculs dans un cas moyennement favorable, c'est pourquoi nous avons choisi le gel dégazé à 200° C et étudié

à 10 000 Mhz. Les résultats relatifs à ϵ' et ϵ'' sont représentés sur la figure 54 où nous avons superposé les courbes théoriques et expérimentales.

Nous constatons que l'équation (6) s'accorde très bien avec les faits expérimentaux, entre 5 cc/g et 40 cc/g d'ammoniac adsorbé. Au delà, les fonctions acides du gel sont vraisemblablement neutra-

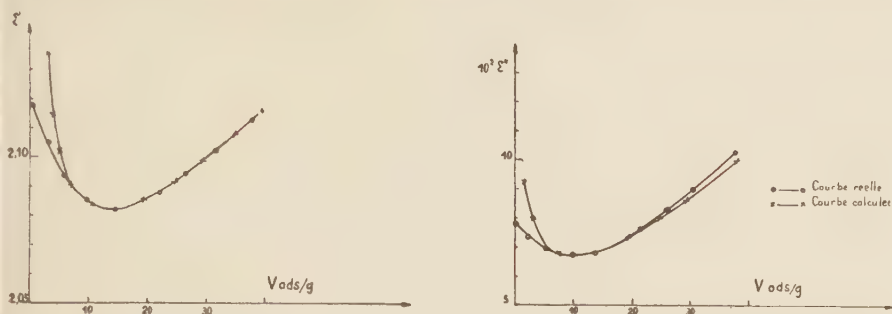


FIG. 54

lisées et le phénomène change d'allure. Nous avons également vu que les formules n'étaient plus valables pour x petit. Mais, si cette représentation est ainsi très satisfaisante, on rencontre des difficultés quant à l'interprétation des valeurs obtenues pour les coefficients de l'équation (6).

On peut en effet chercher à préciser l'équilibre de dissociation (4) en considérant, ce qui est évidemment un peu arbitraire, qu'il s'agit d'un équilibre en solution dans l'eau présente au sein du gel. La valeur de la constante de la loi d'OSWALD est généralement indiquée en prenant les concentrations en mole par litre. Jusqu'ici, nous avons caractérisé l'adsorption par la quantité x , exprimée en centimètres cubes d'ammoniac adsorbé par gramme de gel. Si v représente la quantité d'eau fixée sur le gel (en centimètres cubes d'eau liquide par gramme de gel), la concentration x_n en mole par litre est liée à x par

$$x_n = x \cdot \frac{1\,000}{22\,400 \cdot v} = \lambda x$$

En particulier, si nous raisonnons sur ϵ' , il vient

$$\epsilon' = \frac{A'}{x} + B'x + C' = \frac{A'\lambda}{x_n} + \frac{B'}{\lambda} x_n + C' = \frac{A'_n}{x_n} + B'_n x_n + C'_n$$

On en tire immédiatement

$$\begin{aligned} A'_n &= A'\lambda \\ B'_n &= B'/\lambda \\ C'_n &= C' \end{aligned} \quad (7)$$

Revenons aux équations (5) et (6), elles nous donnent $A'_1 C_0 = A'$. Quand on adsorbe de l'ammoniac il disparaît des ions H^+ , il ne reste

donc plus qu'une partie des protons qui contribuent à la permittivité. Si α représente cette contribution, elle est donnée par la relation

$$\alpha [H^+] = \frac{A'_1 (C_0 - x)}{x}$$

Avec la relation (4), on obtient $\alpha k_a = A'_1$, donc

$$\frac{A'}{C_0} = \alpha k_a \quad (8)$$

Pour le gel pur on a $[H^+] = [A^-]$, ce qui nous donne avec l'équation (2)

$$[H^+] = \sqrt{k_a C_0}$$

On a, pour la valeur initiale du gel

$$\varepsilon'_0 = \alpha \sqrt{k_a C_0} + C'$$

Avec la relation (8), on obtient finalement

$$\frac{A'}{\varepsilon'_0 - C'} = \sqrt{k_a C_0} \quad (9)$$

Il en est de même pour ε'' avec les coefficients correspondants.

Nous avons essayé de vérifier cette relation. Pour le gel dégazé à 200° C, on obtient pour $A' / (\varepsilon'_0 - C')$ des valeurs comprises entre 1,91 et 3,8 sur l'ensemble de nos expériences en fonction de la fréquence, avec une prédominance aux environs de 3.

Pour l'interprétation, nous allons exprimer les concentrations en mole par litre.

Les relations (7) nous permettent d'écrire

$$\frac{A'_n}{\varepsilon'_0 - C'} = 3 \lambda = \sqrt{k_a C_{0,n}}$$

Soit encore

$$k_a C_{0,n} = 9 \lambda^2$$

mais on a par ailleurs, $C_{0,n} = \lambda C_0$ donc $k_a C_0 = 9 \lambda$ ce qui nous donne finalement

$$C_0 = \frac{9}{22,4 \cdot v \cdot k_a}$$

C_0 étant exprimée en centimètres cubes de gaz adsorbé par gramme de gel. Si on prend les valeurs habituelles de k_a pour les acides faibles, on trouve des valeurs de C_0 exagérément grandes. Il apparaît donc que le modèle choisi n'est pas conforme à la réalité.

La représentation d'ensemble de nos expériences est certainement encourageante bien que le calcul de $k_a C_0$ paraisse dénué de signification physique. Ce résultat est lié à notre hypothèse initiale d'une constante k_a de l'ordre de grandeur de la constante de dissociation des acides faibles ($\sim 10^{-6}$). Il semble donc nécessaire d'abandonner com-

plètement ce point de vue et de considérer des valeurs notablement plus élevées de k_a pour arriver à un ordre de grandeur acceptable de C_0 . La conclusion est que le gel de silice ne se comporte pas, lors de l'adsorption de l'ammoniac, comme un acide faible mais bien comme un acide relativement fort, ce qui nous oblige à recommencer le calcul précédent sur une autre base, l'emploi de la relation d'OSWALD cessant alors d'être légitime.

II. — LE GEL DE SILICE CONSIDÉRÉ COMME ACIDE FORT

Supposons donc l'existence d'ions H^+ libres puisque cette hypothèse est la plus satisfaisante du point de vue des propriétés diélectriques. En effet, une contribution notable tant à ϵ' qu'à ϵ'' ne peut se concevoir que si les protons sont mobiles et non rigidement liés à des atomes d'oxygène.

Autrement dit, nous sommes en mesure de préciser l'origine de la bande d'absorption électrique du gel pur (chap. VII), que nous avons attribuée au facteur qui disparaît dans le gel lors de l'adsorption d'ammoniac et qui serait ainsi due à la présence d'ions H^+ relativement mobiles sur le gel.

La première phase de l'adsorption d'ammoniac correspondrait donc au remplacement des hydrogènes acides par des ions ammonium sensiblement moins mobiles du fait de leur masse plus élevée. Il en résulte une expression de la constante diélectrique en fonction de la quantité d'ammoniac adsorbée, de la forme :

$$\epsilon = -A x + B x + C = C + (B - A) x$$

les valeurs respectives de A, B, C dépendant de la fréquence de mesure. Pour 10 000 Mhz, la décroissance est plus importante que pour 35 000 Mhz et on doit avoir, dans le premier cas, une valeur beaucoup plus élevée de la constante A qui caractérise la contribution des ions H^+ . L'existence de la décroissance que nous avons étudiée est alors liée à la circonstance particulièrement favorable suivante : pour la fréquence expérimentée, la participation des ions NH_4^+ à ϵ est très inférieure à celle des ions H^+ . Si on opérait à des fréquences supérieures, ni l'un ni l'autre de ces facteurs ne serait notable, de sorte que le phénomène cesserait d'exister. Par contre, à des fréquences suffisamment basses, la contribution des ions ammonium croît et peut même dépasser celle des hydrogènes acides. Dans cette hypothèse, la décroissance disparaît et est remplacée par une croissance, ce qui doit être le cas des expériences de KHODADADI.

Il ne paraît pas possible d'obtenir une interprétation totale des phénomènes au moyen de ce modèle considérant le gel comme un acide fort en quantité définie. En effet, on devrait alors mettre en évidence une cassure nette correspondant à la neutralisation de cet acide par le gaz ammoniac. Celle-ci serait indépendante tant de la nature de la grandeur mesurée (ϵ' ou ϵ'') que de la fréquence (10 000 ou 36 000 Mhz). On sait qu'il n'en est pas ainsi et que nous sommes loin d'avoir une cassure nette puisque le minimum est plus ou moins

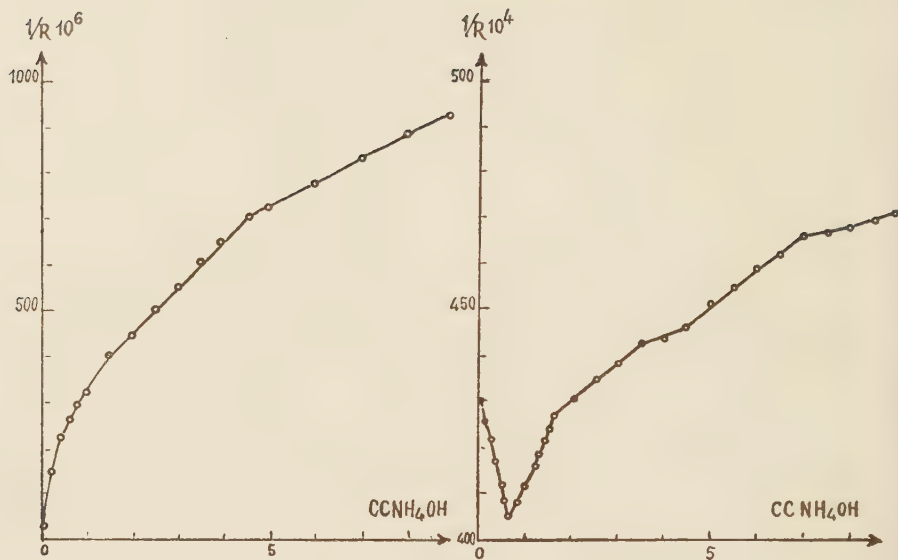


FIG. 55

FIG. 56

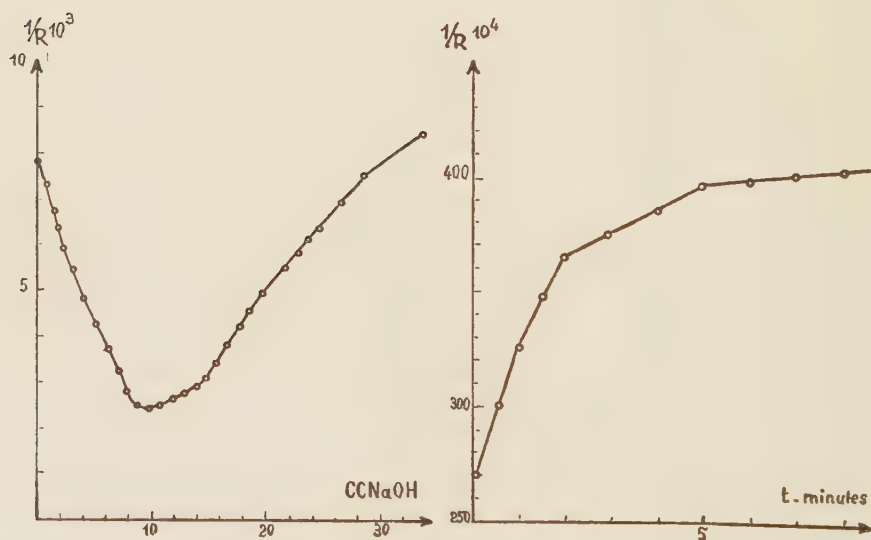


FIG. 57

FIG. 58

étalé. On pourrait tenir compte, à la fin de la neutralisation, de l'équilibre de dissociation du sel obtenu, en ammoniac libre et en acide mais le phénomène a certainement une importance réduite. Plus vraisemblablement, la nature de l'adsorption ne varie pas d'une manière fondamentale et le gel de silice peut être considéré comme présentant une distribution de fonctions acides, ce que l'on peut schématiser en supposant une seule fonction acide faible accompagnant la fonction acide fort. L'interprétation de la courbure prononcée devient alors possible ainsi que le minimum qui est fonction de la fréquence et qui ne coïncide pas pour ϵ' et ϵ'' .

On pourrait évidemment effectuer un calcul semblable au précédent et parvenir ainsi à une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux. Il est difficile d'obtenir des informations supplémentaires en opérant de la sorte, étant donné le nombre des paramètres introduits. La certitude de pouvoir représenter correctement les faits nous paraît établie plus simplement en considérant un phénomène se comportant de façon analogue. Un tel modèle de la variation de ϵ en fonction de la quantité d'ammoniac adsorbée, peut être obtenu par l'étude de la conductivité d'une solution acide neutralisée progressivement. Bien que ces phénomènes ne soient pas strictement comparables, on peut cependant admettre que les variations de conductivité sont dues essentiellement au remplacement des hydrogènes acides par les ions formés au cours de la neutralisation par une base.

A titre d'exemple, nous donnons le diagramme 57 représentant les variations de conductivité d'un mélange de 25 cc d'acide sulfurique N/50 et 25 cc d'acide acétique N/50, suivies au pont Philips pendant la neutralisation par de la soude N/10. La courbe obtenue présente bien une allure semblable à celle des figures 22 et 23 relatives à l'adsorption de l'ammoniac.

En conclusion, il semble établi que nos expériences d'adsorption de l'ammoniac sur le gel de silice sont susceptibles d'être interprétées en supposant le gel porteur d'une distribution de fonctions acides allant jusqu'à l'acide fort complètement ionisé. Nous avons cherché si une vérification directe de cette hypothèse était possible en neutralisant par de l'ammoniaque (N/50) le gel de silice en suspension dans l'eau (5 grammes de gel dans 200 centimètres cubes d'eau bidistillée). Les figures 55 et 56 représentent les variations de conductivité lors d'addition d'ammoniaque respectivement dans de l'eau pure et dans de l'eau contenant du gel en suspension. Une brusque descente de la courbe, dans le deuxième cas, s'interprète évidemment comme une neutralisation. La remontée qui suit et les valeurs élevées que conserve la conductivité, ne paraissent pas susceptibles d'une explication immédiate et correspondent probablement au passage d'une partie de la silice à l'état colloïdal. La figure 58 représente les variations de conductivité en fonction du temps pour le gel pur mis dans l'eau.

Il ne semble donc pas que l'on puisse dégager de cette façon une méthode simple permettant de déterminer l'acidité du gel et de confirmer les résultats obtenus lors de l'adsorption.

Notre interprétation du mécanisme de fixation de l'ammoniac

sur le gel de silice devrait s'accommoder de la mise au point d'une méthode d'évaluation quantitative de l'acidité du gel. Notre technique de mesure est particulièrement intéressante parce qu'elle nous a permis d'analyser la nature du phénomène, ce qui tient essentiellement au fait que les fréquences expérimentales tombent au voisinage du domaine de dispersion électrique lié à la présence de ces fonctions acides. Mais il paraît certain que la fréquence (3,2 Mhz) utilisée par KHODADADI, donne lieu à des variations beaucoup plus régulières, toutes les fonctions acides intervenant de la même manière puisque la zone de dispersion est très éloignée. Il en résulte que la première cassure obtenue dans les courbes de cet auteur, doit correspondre à la neutralisation complète des fonctions acides du gel et permettre leur dosage.

Remarquons que ce même accident se traduit par une diminution sensible de la chaleur différentielle d'adsorption dans les mesures de BASTICK et marque la fin d'une zone où cette chaleur décroît de 15 000 calories par mole à 10 000 calories par mole environ, cet ordre de grandeur étant satisfaisant pour une chaleur de neutralisation.

CHAPITRE IX

AUTRES EXPÉRIENCES DE JUSTIFICATION

ADSORPTION DE GAZ CHLORHYDRIQUE SUIVIE D'AMMONIAC

Nous nous proposons de déterminer qu'elle est l'influence de l'acidité de surface sur la décroissance. Il existe des atomes d'oxygène qui ont une valence libre après dégazage. Ce sont des centres très actifs, susceptibles de produire des réactions particulières telles que la libération d'iode dans de l'iodure de potassium. Cette méthode ne permet pas leur dosage puisque tous les pores ne sont pas atteints. De plus, l'iode libéré s'adsorbe en modifiant la structure. Nous avons voulu vérifier cette possibilité de réaction sur la surface du gel et c'est pourquoi nous avons adsorbé un acide fort que nous avons ensuite neutralisé pour suivre la réaction par variation de permittivité. Le gaz chlorhydrique purifié est rigoureusement deshydraté et le gel de silice est dégazé à 200° C. La première expérience ayant échoué au début de l'adsorption d'acide, nous avons constaté la présence de traces de chlore dans la cellule au cours du démontage. Cette décomposition initiale, tout en accroissant le nombre des protons, confirme la présence des « oxygènes actifs » et permet leur dosage. L'acidité de surface est accrue par la présence du gaz chlorhydrique adsorbé. Nous avons toujours effectué les mesures à 10 000 Mhz. Il faut purger soigneusement l'appareil du gaz chlorhydrique avant l'envoi d'ammoniac pour éviter la formation de chlorure d'ammonium dans la verrerie.

Étude de ϵ'

La figure 59 montre les variations de ϵ' au cours de cette expérience. La première partie de la courbe indique un net accroissement de ϵ' au cours de l'adsorption de gaz chlorhydrique. Nous avons ensuite envoyé de l'ammoniac et la décroissance s'est manifestée avec une ampleur inusitée. Elle est, en valeur relative, la plus forte que nous ayons mise en évidence puisqu'elle atteint 3 %. La position du minimum est située vers 21 cc/g d'ammoniac adsorbé; elle est donc du même ordre de grandeur que celle du gel dégazé à 160° C. Elle s'est accrue d'un quart par suite de l'adsorption de CL H. Le retour à la

valeur initiale a lieu vers 52 cc/g. La courbe est remarquable par sa régularité, aucun accident n'étant plus visible. La pente, à la remontée de ϵ' , est beaucoup plus grande que dans les autres cas.

Étude de ϵ''

La figure 60 montre que, lors de l'adsorption de gaz chlorhydrique, la perte commence par croître d'abord assez faiblement puis plus nettement ensuite. Lorsque nous envoyons de l'ammoniac, la décroissance de la perte atteint 33,2 %. Elle est, là aussi, la plus importante que nous ayons obtenue mais elle n'a cependant pas l'ampleur de celle de ϵ' . Elle n'atteint, en valeur absolue, que la moitié de celle du gel dégazé à 200° C puis rehydraté. La position du minimum de ϵ'' coïncide

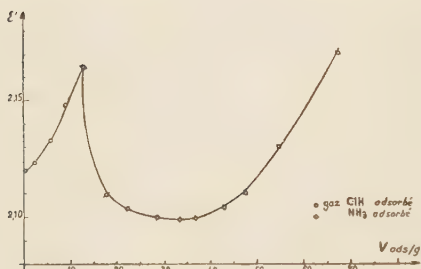


FIG. 59

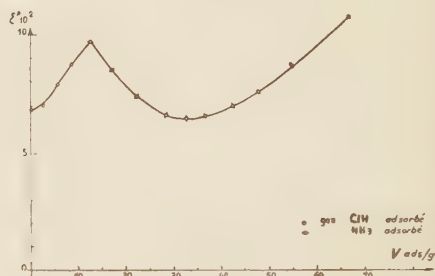


FIG. 60

avec celle de ϵ' mais le retour à la valeur initiale a lieu un peu plus rapidement. Cette courbe est encore très régulière et ne présente aucun accident. Nous remarquons donc que la décroissance est bien plus nette et nous allons analyser ces résultats de manière plus précise.

L'acidité du gel de silice est considérablement augmentée par ce traitement sans d'ailleurs que l'on puisse démêler la part de l'acide adsorbé et celle, vraisemblablement moindre, de l'acide ayant réagi avec production de chlore. La création d'ions ammonium est largement favorisée et nous observons parallèlement une forte amplification de la décroissance. La corrélation existant entre ces deux phénomènes semble donc clairement mise en évidence. Cette hypothèse est confirmée par les expériences de rehydratation que nous verrons dans la suite. De plus, si la désorption de l'ammoniac est relativement aisée, il n'en est plus de même pour les ions ammonium qui sont liés par forces électrostatiques, ce que l'on rapprochera de la limite de désorption observée (23 cc/g).

D'autre part, les accidents ont complètement disparu au cours de la fixation d'ammoniac et ils semblent bien, eux aussi, liés étroitement à l'acidité de surface. Ce fait confirme notre supposition relative à la cassure observée vers 40 cc/g d'ammoniac fixé, qui pourrait correspondre à la neutralisation de toutes les fonctions acides en présence. On expliquerait ainsi son indépendance vis-à-vis de la fréquence.

ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUIVIE D'AMMONIAC

Cette étude a été entreprise pour déterminer l'influence des centres actifs. Nous avons tout d'abord dégazé du gel de silice à 200° C et, après refroidissement de l'ampoule, nous avons tenté d'adsorber de l'hydrogène à la pression atmosphérique mais, au bout de 3 jours, la pression d'équilibre et la permittivité n'avaient subi aucune variation mesurable. Nous avons alors dégazé une autre ampoule de gel à 200° C, dans les conditions habituelles, et nous avons envoyé de l'hydrogène, à la pression atmosphérique, sur le gel maintenu à la température de dégazage pendant 24 heures. La pression a fortement varié. Nous avons rempli notre cellule puis nous avons adsorbé



FIG. 61

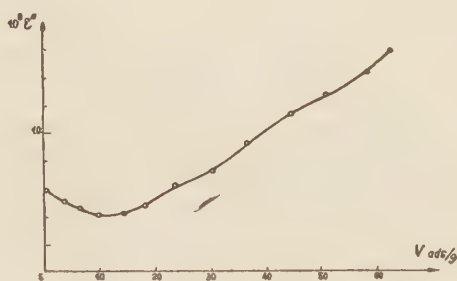


FIG. 62

de l'ammoniac à la température ordinaire. Notons que l'hydrogène avait été purifié et surtout soigneusement deshydraté. Les résultats de cette expérience sont représentés par les figures 61 et 62.

Étude de ϵ'

Nous retrouvons la décroissance mais elle a subi quelques modifications puisqu'elle n'est plus que de 1,1 % en valeur relative alors qu'elle atteignait 1,7 % pour le gel ordinaire dégazé dans les mêmes conditions. Sa valeur absolue a diminué de près du tiers et l'accident, situé vers 40 cc/g d'ammoniac adsorbé, a disparu. Que le gel ait préalablement été traité par l'hydrogène ou non, l'abscisse du minimum conserve le même ordre de grandeur ainsi que le retour à la valeur initiale. La courbe 61 est beaucoup plus régulière, à part la cassure située vers 24 cc/g qui est un peu accentuée. Les pentes restent à peu près identiques.

Étude de ϵ''

La perte décroît plus faiblement (12,5 %) ici mais la différence est moins nette que pour les variations de ϵ' . Les abscisses du minimum et du retour à la valeur initiale se font, là encore, dans les mêmes conditions. La courbe 62 est très régulière.

L'interprétation de l'action de l'hydrogène sur le gel est loin d'être évidente. On aurait pu croire que ce traitement accroîtrait l'acidité mais il n'en est rien, comme le montrent les minima de ϵ' et ϵ'' qui coïncident avec ceux du gel non traité. Le seul effet décelable est l'atténuation de la décroissance qui peut être attribuée au long traitement subi par le gel à 200° C. En effet, celui-ci peut perdre une plus grande quantité d'eau, diminuant ainsi la mobilité des protons et par suite leur contribution à ϵ' et ϵ'' . De plus, il peut subir une modification de structure. Il faudrait aussi tenir compte de l'influence des « oxygènes actifs » sur l'hydrogène mais nous manquons de bases sérieuses pour analyser leur comportement, tout au plus peut-on supposer qu'il s'agit de liaisons $\text{Si} = \text{O}$, susceptibles de se former dans la phase initiale de deshydratation du gel.

ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUIVIE D'AMMONIAC

Cette étude nous paraît importante pour étayer nos hypothèses. Nous avons vu que la décroissance de la permittivité, au début de l'adsorption d'ammoniac, disparaît pour du gel de silice traité à des températures supérieures à 300° C. Elle semble donc liée à la présence d'eau résiduelle puisque, celle-ci est directement en rapport avec le traitement thermique. Nous avons rehydraté des gels dégazés à 200° C, 400° C et 800° C, par adsorption de quantités connues de vapeur d'eau. Puis nous avons envoyé de l'ammoniac afin de déterminer le nouveau comportement de la permittivité et le rôle de l'eau sur le phénomène.

Nous avons fait ensuite des essais de désorption du système eau-ammoniac mais il fallait commencer par étudier la vapeur d'eau seule et, en particulier, connaître la valeur finale de la permittivité après désorption. L'eau adsorbée est bidistillée, elle est envoyée, sous sa tension de vapeur à la température de l'expérience, dans un volume étalonné qui est ensuite mis en relation avec l'enceinte contenant le gel. Les mesures sont toujours réalisées à 10 000 Mhz.

I. — *Étude de la vapeur d'eau*

Cette étude préliminaire est destinée à analyser les variations de la permittivité au cours de l'adsorption puis de la désorption. Le gel de silice est dégazé à 200° C. Les figures 63 et 67 représentent les courbes relatives à ϵ' et ϵ'' au cours de l'expérience. Le début de l'adsorption est caractérisé par un net accroissement de la permittivité. Cette particularité est assez naturelle puisque la bande d'adsorption électrique de l'eau libre est située à plus haute fréquence. Les courbes 63 et 67 ne présentent pas d'accident notable. Les pertes varient pratiquement suivant un segment de droite. Le gaz fixé étant polaire, nous remarquons (comme pour l'adsorption de chlorure de méthyle) que la permittivité s'accroît fortement, ce qui confirme encore le comportement anormal de l'ammoniac.

La désorption est relativement aisée jusque vers 5 cc/g d'eau résiduelle, après elle est irréversible dans les conditions normales.

Pendant cette opération ϵ' et ϵ'' sont légèrement inférieurs à leur valeur correspondante au cours de l'adsorption. Toutefois, les différences sont minimales comparées à celles que nous observerons dans les expériences suivantes. Les valeurs finales sont nettement supérieures à celles du gel pur.

II. — Étude de l'adsorption de vapeur d'eau suivie d'ammoniac sur gels dégazés à différentes températures :

Cette série d'expériences a été réalisée avec du gel dégazé à 200° C (fig. 64 et 68), puis à 400° C (fig. 65 et 69), enfin à 800° C (fig. 66 et 70). Nous allons examiner ces résultats dans leur ensemble.

Étude de ϵ'

La décroissance, au début de l'adsorption d'ammoniac, se manifeste ici dans tous les cas. Le tableau suivant va nous permettre de rassembler les principales caractéristiques des courbes obtenues

Tempér. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta \epsilon' \%$	Abscisse minim. de ϵ' en cc/g	Retour à la valeur initiale en cc/g
200	1,65	27	50
400	1,22	11	29
800	2,40	8	21

Nous avons adsorbé différentes quantités d'eau puis d'ammoniac, sur du gel dégazé à 200° C et nous avons constaté que la valeur absolue de la décroissance ne varie guère alors que l'abscisse du minimum tend à croître de manière non proportionnelle au volume de vapeur d'eau fixée. Le phénomène s'accroît pour tendre assez rapidement vers une limite.

a) La première partie de ces courbes représente l'adsorption de vapeur d'eau. Elle correspond à un accroissement de ϵ' qui est d'autant plus important, pour une même quantité d'eau fixée, que l'on est parti d'un gel dégazé à température plus élevée. Le tracé des courbes de variation de permittivité nécessite, de ce fait, des décalages d'origine et des changements d'échelle.

b) La deuxième partie des courbes correspond à l'adsorption d'ammoniac.

La figure 64 représente les variations de ϵ' pour du gel dégazé à 200° C. La valeur absolue de la décroissance est de 0,038, elle est donc comparable à celle du gel non rehydraté (0,036). Par contre, l'abscisse du minimum passe de 15 à 27 cc/g d'ammoniac fixé et la valeur initiale est reprise pour 50 cc/g. La dissymétrie observée dans le cas du gel non rehydraté a disparu ainsi que les autres accidents signalés.



FIG. 63

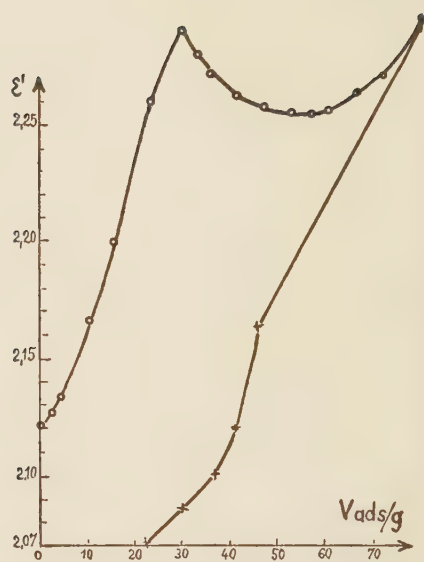


FIG. 64

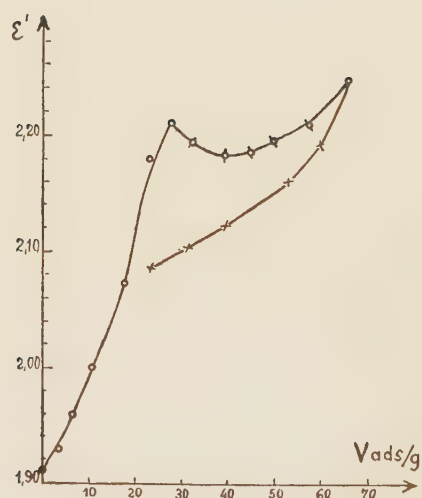


FIG. 65



FIG. 66

Si l'on opère de la même manière avec du gel dégazé à 400° C (fig. 65), la décroissance de ε' est seulement de 0,023 (soit 1,22 %) avec un minimum pour 11 cc/g d'ammoniac adsorbé, alors que le phénomène de décroissance ne s'observe plus pour le gel non rehydraté.

Il en est de même avec du gel dégazé à 800° C (fig. 66) où l'on observe une décroissance exceptionnellement importante (2,4 %) avec un minimum pour 8 cc/g d'ammoniac adsorbé, donc en régression par rapport au cas précédent.

c) Les schémas que nous venons de décrire sont complétés par les courbes de désorption consécutives à l'adsorption d'ammoniac; une interprétation complète de ces résultats nécessiterait une analyse chimique des différentes fractions désorbées mais cette éventualité n'avait pas été prévue. Il paraît difficile de conclure rigoureusement en l'absence de cette donnée mais nous remarquons cependant que la figure 68, relative au gel dégazé à 200° C, met en évidence un début de courbe de désorption parallèle à la courbe d'adsorption de l'eau. La fin de la courbe est plus complexe et correspond probablement au départ d'ammoniac et elle aboutit à une valeur finale inférieure à celle du gel pur. Une régularité du même ordre peut être signalée à propos du gel dégazé à 800° C. C'est dans le cas du gel traité à 400° C que la différence entre la désorption et l'adsorption paraît la plus importante. Elle peut être due à une fixation d'eau qui est moindre dans le cas du gel dégazé à 200° C où les sites actifs sont occupés, comme dans celui du gel traité à 800° C où il n'y a plus guère de sites actifs.

Étude de ε''

Les résultats relatifs à ε'' sont représentés par les figures 68, 69 et 70 suivant les températures de dégazage. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques observées.

Tempér. de dégaz. du gel en degrés C	$\Delta \varepsilon''$ %	Abscisse minim. de ε'' en cc/g.	Retour à la valeur initiale en cc/g
200	25	37	57
400	29	26	?
800	7,75	10	31

Les différentes variations de ε'' nécessitent encore des changements et des décalages d'échelle pour la représentation graphique.

a) Au cours de l'adsorption de vapeur d'eau, l'accroissement de ε'' est net et régulier, il est rectiligne pour le gel dégazé à 200° C et il s'infléchit ensuite. A 800° C (fig. 70), l'augmentation des pertes (comme pour ε') est beaucoup plus élevée pour une même quantité de vapeur d'eau adsorbée.



FIG. 67

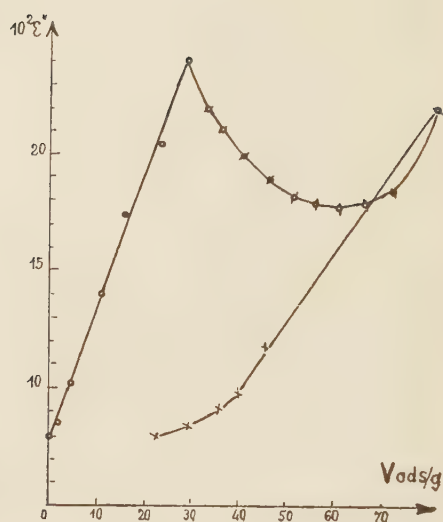


FIG. 68



FIG. 69



FIG. 70

b) La deuxième partie des courbes correspond toujours à l'adsorption d'ammoniac et la décroissance existe, là encore, dans ces trois expériences. Les différences sont plus sensibles que celles de ϵ' . Le phénomène est accentué pour les gels dégazés à 200° C (fig. 68) et à 400° C (fig. 69) puisque, comparé au gel non hydraté, il a quintuplé en valeur absolue; il est encore quadruple pour le gel traité à 800° C.

Les abscisses des minima de ϵ'' sont supérieures à celles de ϵ' contrairement à ce qui se passe pour le gel ordinaire à 10 000 Mhz. Les retours aux valeurs initiales nécessitent l'envoi de grandes quantités d'ammoniac. Il y a apparition d'une très forte dissymétrie pour les figures 68 et 69 mais elle est inversée par rapport à celle du gel non hydraté. Le phénomène se contracte encore suivant les abscisses quand la température de dégazage est plus élevée. Remarquons que pour le gel dégazé à 800° C, la valeur absolue de la décroissance de la perte est double de celle du gel ordinaire dégazé à 160° C (considéré à la même fréquence). Les courbes sont très régulières et on ne remarque plus d'accident au cours de cette deuxième phase.

c) A la désorption, les résultats sont analogues à ceux obtenus pour ϵ' . La valeur finale de ϵ'' , pour le gel dégazé à 200° C, est sensiblement égale à la perte du gel pur, à la différence de ce qui se passe pour ϵ' . Dans les autres cas, on aboutit à une valeur supérieure. Cette dernière phase laisse apparaître des accidents, surtout sur la figure 70, sur laquelle les concavités sont inversées par rapport à celles de la figure 66.

En conclusion, il semble que l'on puisse préciser quelques points à partir de ces résultats.

1° Les courbes relatives à l'adsorption d'eau par les gels dégazés respectivement à 200° et 400° C, se superposent pratiquement au cours des variations de ϵ' et un peu moins bien pour ϵ'' , ce qui implique un mécanisme de fixation très voisin dans les deux cas. La croissance tant de ϵ' que de ϵ'' , est plus forte lors de l'adsorption par le gel dégazé à 800° C et elle semble due à une mobilité encore plus grande de l'eau adsorbée qui doit être tout à fait comparable à l'eau à l'état liquide.

2° La décroissance, lors d'adsorption ultérieure d'ammoniac, est loin de dépendre linéairement de la quantité d'eau préalablement adsorbée et se trouve par contre fortement influencée par les conditions de dégazage du gel. Ce résultat montre que la fixation d'ammoniac ne saurait se réduire à une simple dissolution dans l'eau ajoutée.

3° Il reste à interpréter l'apparition de la décroissance au cours de l'adsorption d'ammoniac sur le gel rehydraté. Nous apercevons deux possibilités :

a) le gel contiendrait des sites actifs sur lesquels l'eau se fixerait en donnant des ions H^+ mobiles. Ce serait le passage de l'anhydride silicique à l'acide. Cette hypothèse nous paraît peu compatible avec la désorption importante de l'eau fixée que nous avons observée pour le gel dégazé à 200° C.

b) Le rôle essentiel de l'eau adsorbée serait de donner une certaine mobilité aux ions H^+ présents dans le gel et il en résulterait une ionisation plus élevée. Par contre, l'acidité ne serait pas modifiée

Le phénomène serait analogue à ce qui se passe pour le gaz chlorhydrique mis en solution dans l'eau.

4° Nous avons vu que, lors de l'adsorption d'ammoniac sur du gel, à 10 000 Mhz, l'abscisse du minimum de ϵ' est toujours supérieure à celle de ϵ'' . Nous observons l'inverse au delà de la bande d'absorption électrique et c'est également ce qui a lieu ici.

Ces essais d'interprétation nous amènent à envisager plusieurs formes pour l'eau fixée sur le gel de silice.

ADSORPTION D'EAU LOURDE D_2O

A la suite de ces expériences, nous avons dégazé du gel de silice à 400° C et nous avons adsorbé de la vapeur d'eau lourde puis de l'ammoniac. Les variations de permittivité ont approximativement la même allure que celles qui sont représentées sur les courbes 65 et 69, c'est pourquoi nous ne les reproduisons pas. La valeur absolue de la décroissance et la position du minimum de ϵ' sont les mêmes, seule la pente est plus faible après 30 cc/g d'ammoniac fixé. L'accident présent à cet endroit, est alors atténué. Les pertes sont, elles aussi, semblables dans les deux cas avec encore une pente plus faible au delà du minimum de ϵ'' . Nous pensions modifier la fréquence de la bande d'absorption électrique en remplaçant les hydrogènes par des deutériums mais ceux-ci sont en trop faible quantité pour que leur présence se fasse sentir. Il aurait fallu fabriquer du gel de silice de forme $Si(OD)_n$ mais le lavage, après la préparation, ne peut évidemment pas se faire avec de l'eau lourde puisque de trop grandes quantités sont nécessaires et l'on risquait des échanges isotopiques. Ces résultats auraient été très intéressants mais il ne nous a pas été possible de les poursuivre.

CHAPITRE X

ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE L'EAU PRÉSENTE SUR LE GEL EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE DÉGAZAGE

Nous avons étudié des échantillons de gel dégazés à des températures différentes (de 160° à 800°) et qui, de ce fait, n'ont pas tous la même densité. La comparaison des résultats acquis porte sur la polarisation P définie par la relation classique

$$P = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

On sait en effet que P devrait être indépendante des conditions physiques si la théorie de LORENTZ était rigoureusement valable et il est probable que pour un solide isotrope, elle doit constituer une approximation moyenne acceptable. Nous indiquons, pour les pertes, les valeurs de ϵ''/d . La teneur en eau est exprimée non par la masse d'eau contenue par gramme de gel mais au moyen d'une unité qui nous a semblé mieux adaptée au rapprochement avec les mesures d'adsorption pour lesquelles la quantité de gaz adsorbé a toujours été évaluée en centimètres cubes par gramme de gel (ce volume gazeux étant ramené aux conditions normales de température et de pression). Il est possible de procéder de la même manière pour l'eau présente sur le gel, en notant cependant le caractère quelque peu conventionnel de l'unité puisque l'eau n'existe pas en phase gazeuse dans ces conditions. Toutefois cette unité, qui représente un nombre bien défini de molécules quel que soit le gaz, semble particulièrement indiquée pour la comparaison des résultats. Plus précisément, la courbe 71 a été tracée en portant en abscisse non la quantité $v(\text{H}_2\text{O})$ qui vient d'être définie, mais $2 v(\text{H}_2\text{O})$, de manière à mettre en évidence le nombre des atomes d'hydrogènes.

C'est avec ce mode de représentation que nous avons rassemblé (fig. 71) les mesures de permittivité sur du gel pur dégazé à différentes températures, pour les fréquences de 10 000 et 36 000 Mhz. Ces courbes présentent certaines particularités que nous allons examiner.

En premier lieu, les valeurs relatives au gel dégazé à 800° concordent très sensiblement, ce qui tient vraisemblablement au fait que les deux constituants, d'une part la silice, d'autre part le restant d'eau rigidement fixée, ne contribuent plus d'une manière appréciable à

l'absorption électrique dans ce domaine de la fréquence. Le caractère non polaire du milieu permet alors d'espérer une représentation assez bonne de la réalité au moyen de la relation de LORENTZ et on doit

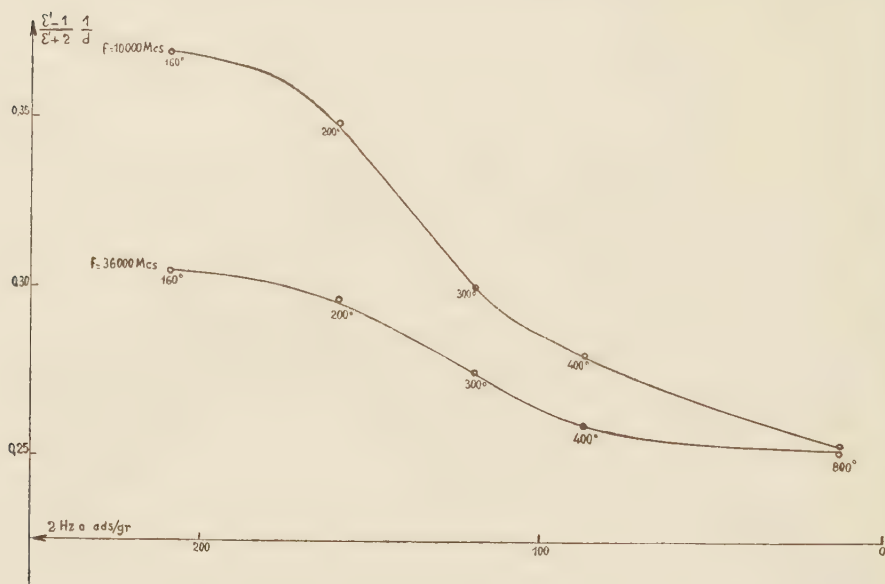


FIG. 71. — Gel pur

obtenir en principe la constante diélectrique ϵ_0 de la silice compacte de densité d_0 , par la relation

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{d_0}$$

d'où en posant

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{d_0}{d} = A = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}$$

on obtient

$$\epsilon_0 = \frac{2A + 1}{1 - A}$$

Il ne semble pas qu'une précision très élevée puisse être attendue de cette relation étant donné la grande influence du dénominateur. Inversement, il est possible de calculer d_0 à partir de ϵ_0 et on obtient le tableau suivant :

ϵ_0	4	5	6	7	8
d_0	1,95	2,23	2,46	2,51	2,64

La constante diélectrique de la silice pure est relativement élevée

par suite de la contribution de la polarisabilité ionique. Ce qui nous intéresse ici, c'est la valeur limite obtenue dans le domaine de l'infrarouge lointain et qui ne semble pas connue avec précision mais doit être aux environs de 6. La densité du solide compact $d_0 = 2,46$ que nous en déduisons, est d'un ordre de grandeur très acceptable.

Examinons maintenant l'influence de l'eau de constitution du gel sur les valeurs de P et ε . L'étude précédente, en fonction de la fréquence, du gel dégazé à 200° , nous a permis de conclure que le facteur actif dans l'adsorption de l'ammoniac est vraisemblablement

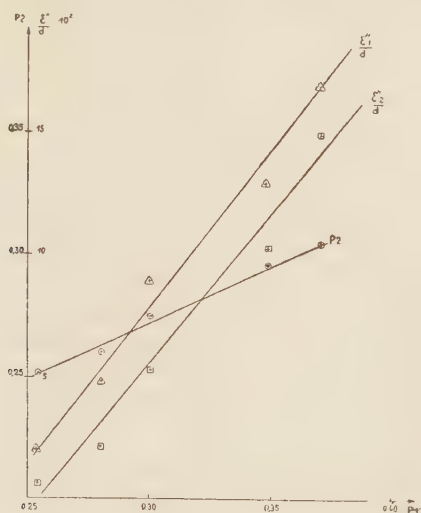


FIG. 72

l'acidité du gel et qu'il conditionne également le comportement de ε' et ε'' en fonction de la fréquence. On peut donc penser que, pour une fréquence donnée, les variations de ε' et ε'' suivant la température de dégazage, sont essentiellement dues aux modifications de cette acidité. Si ce facteur intervenait seul, il faudrait s'attendre à une dépendance de la forme suivante pour les deux fréquences de mesure (x désignant la quantité d'hydrogènes acides contenue par centimètre cube de gel; l'indice 1 étant relatif à la fréquence de 10 000 Mhz et l'indice 2 à la fréquence de 35 000 Mhz).

$$\begin{aligned} P_1 &= A_1 x + B_1 & \frac{\varepsilon_1''}{d} &= C_1 x + D_1 \\ P_2 &= A_2 x + B_2 & \frac{\varepsilon_2''}{d} &= C_2 x + D_2 \end{aligned}$$

Ces relations ne peuvent être vérifiées directement du fait de l'ignorance où nous sommes de la proportion de l'eau de constitution qui correspond à des hydrogènes acides. Par contre, ces formules impliquent une corrélation linéaire entre P_1 , P_2 , ε_1''/d et ε_2''/d , ce qui semble très nettement mis en évidence par le schéma 72.

Cette corrélation linéaire nous permet de considérer que l'une quelconque des courbes 71 et 73, soit par exemple P_1 , en fonction de la quantité d'eau de constitution, représente, évidemment avec une origine et une échelle inconnues, l'acidité du gel suivant son degré d'hydratation. Le point remarquable qui se dégage de cette étude est le fait que cette acidité semble tendre vers une limite lorsque l'hydratation augmente, l'eau fixée en excès demeurant inactive du point de vue diélectrique. Cette condition autorise une comparaison avec l'eau sous forme de glace et pour les gels très hydratés, la majeure partie de l'eau de constitution doit être sous une forme aussi rigide. L'allure des courbes 27 peut d'ailleurs s'interpréter en considérant la déshydratation du gel comme un processus de rupture de liaisons plus ou moins solides. Pour l'eau présente sur le gel sans être combinée, on peut concevoir une distribution des énergies de liaison W définie par une densité dN/dW de la forme figurée par la courbe 74 - 1, avec une décroissance rapide à partir d'une limite inférieure correspondant vraisemblablement à la valeur relative à l'eau pure. En ce qui concerne l'eau participant à la fonction acide, la distribution des énergies commence certainement par des valeurs plus élevées et doit être assez largement étalée (fig. 74-2). Dans ces conditions, pour des valeurs croissantes de la température T de dégazage, on libère des quantités respectives des deux formes représentées par les surfaces limitées par les deux courbes et l'ordonnée $W \sim T$. On obtient donc immédiatement une courbe (fig. 75) comparable à celle de la figure 71, en inversant le sens de l'axe (1). Elle est relativement peu étalée sur l'échelle des températures notées en degrés de KELVIN. Il doit en être de même pour la courbe initiale de $dN/dW = f(W)$. On conçoit en particulier que

$$\frac{W_2}{W_0} \sim \frac{T_2}{T_0} = 1,2$$

ce qui laisse prévoir, pour l'eau fixée, une énergie de liaison supérieure à celle de l'eau non combinée mais du même ordre de grandeur.

Revenons sur l'aspect des courbes représentant ϵ''/d en fonction de la quantité d'eau présente dans le gel, aux fréquences de 10 000 Mhz et 35000 Mhz fig. 73. Ces courbes se déduisant approximativement l'une de l'autre par translation, la fixation d'eau contribue d'une manière pratiquement égale à ϵ'' pour l'une ou l'autre de ces deux fréquences. Ce résultat s'interprète bien en considérant encore que le facteur responsable de la dispersion est lié à une bande centrée aux environs de 23 000 Mhz. Les deux fréquences expérimentées étant situées de part et d'autre, les pertes correspondantes sont du même ordre de grandeur.

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DES GELS

Nous avons adsorbé 16 cc/g de vapeur d'eau sur du gel dégazé à 400° C, dans les conditions habituelles et nous avons suivi l'évolution de la permittivité au cours du temps, pendant deux mois environ. Nous voulions savoir si l'eau adsorbée à la surface pouvait influencer

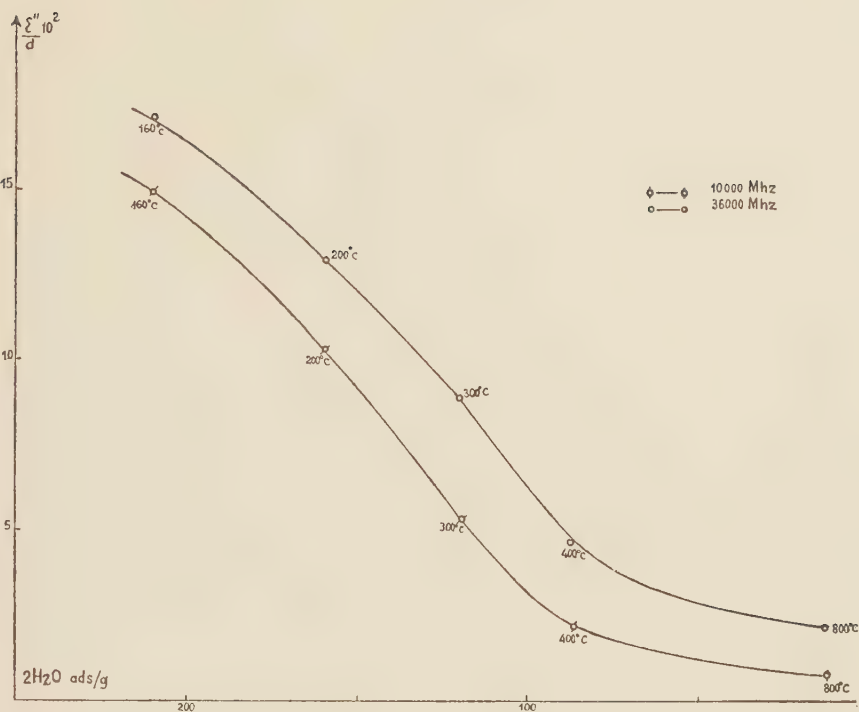


FIG. 73

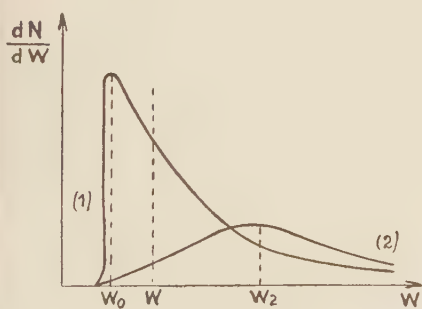


FIG. 74

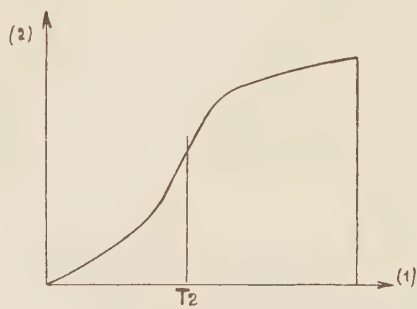


FIG. 75

sur la structure du gel et passer à l'état d'eau de constitution, ce qui aurait montré la possibilité d'un équilibre entre ces deux formes d'hydratation. Le résultat de cette expérience est assez négatif puisque ε' est passé de 2,28 au début de l'adsorption d'eau à 2,25 deux mois après. Dans le même temps, ε'' passait de 0,151 à 0,131. Il y a tout de même une diminution de la permittivité au cours du temps et on peut en conclure qu'une faible partie de l'eau fixée à la surface s'intègre au gel. Cette constatation nous conduit cependant aux remarques suivantes : le fait de laisser ce corps à l'air libre perturbe son taux d'hydratation superficielle en fonction de la teneur en eau atmosphérique et sa structure évolue lentement. Il n'en est pas de même du gel frais qui se modifie très rapidement. La température joue un grand rôle dans ces échanges. Il est clair que le fait de remplir une cellule de mesure au contact de l'air avec du gel dégazé sous vide, permet à celui-ci d'adsorber avec rapidité de l'eau et des gaz atmosphériques (probablement CO_2), ce qui modifie notablement le résultat des mesures et nuit à la reproductibilité. En outre, chauffer du gel à quelques centaines de degrés en présence de desséchant, sans faire le vide, ne permet pas de le deshydrater mais au contraire, ce traitement augmente la proportion d'eau de constitution et il modifie la structure de manière irréversible. Il est nécessaire de chauffer sous vide au moins dix heures à $1\,200^\circ\text{C}$ pour enlever pratiquement toute l'eau résiduelle. De nombreuses précautions sont à prendre au cours de ces expériences et il est préférable de conserver soigneusement le gel à l'abri des fluctuations atmosphériques et à température relativement constante avant son dégazage et son étude expérimentale. De même, un gel fabriqué doit être vieilli un certain temps avant son emploi, en particulier il acquiert une dureté indispensable à un broyage et à un tamisage homogène.

CHAPITRE XI

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'ADSORPTION

Ces expériences sont très délicates à réaliser pour de multiples raisons que nous allons examiner. Il est difficile de refroidir une section de guide placé horizontalement. Nous avons la possibilité de mettre un coude pour amener notre cellule verticale et l'immerger dans un bain réfrigérant suivant les techniques habituelles mais cette solution est très défavorable pour la précision des résultats. En effet, le régime stationnaire est modifié par la présence du coude qui possède un facteur de réflexion propre perturbant les mesures. On peut employer un coupleur unidirectionnel qui permet de travailler à puissance réfléchie constante mais il faut faire varier la puissance incidente.

La ligne fendue doit rester horizontale, elle se trouve donc très éloignée de la cellule. Or, nous négligeons le facteur d'atténuation dans l'air et il peut devenir prépondérant si l'on n'y prend pas garde car, au cours du refroidissement, il y a givrage des fenêtres et des guides. De plus, les variations de température modifient la longueur de la cellule et du guide environnant et le repère de phase se trouve déplacé. Les fenêtres à vide éclatent fréquemment au cours du refroidissement et le gaz envoyé à basse température se liquéfie quelquefois au passage du trou d'entrée dans la cellule. Précisons enfin que l'on ne peut plus remplir sous vide suivant notre technique habituelle.

Nous avons effectué une série d'expériences dont deux seulement ont été menées à terme, les autres ayant été interrompues par des fuites ou des éclatements de fenêtres. Les remplissages ont tous été réalisés au contact de l'air et les valeurs initiales sont un peu différentes; il ne faudra donc pas comparer ces résultats aux autres sans quelques précautions. Nous ne reviendrons pas sur la description de la cellule et sur la technique de refroidissement que nous avons déjà vues [15].

Résultats expérimentaux :

Nous avons fait varier la température entre 22° C et — 63° C. par paliers de 20° C. Le gel est dégazé à 200° C et les expériences sont faites à 10 000 Mhz. Nos valeurs expérimentales sont assez éloignées les unes des autres puisqu'il faut revenir à la température ordinaire pour adsorber; on en profite alors pour envoyer de grandes quantités de gaz. C'est pourquoi, nous avons tracé des segments de droite entre ces points.

La figure 76 représente les variations de ϵ'' au cours de l'adsorption d'ammoniac pour les différentes températures considérées. Nous remarquons que la valeur initiale de la perte croît quand la température décroît (comme le montre la figure 78). La décroissance varie, elle aussi, dans le même sens. L'abaissement de température provoque un déplacement de la bande d'absorption électrique vers des fréquences plus basses avec pour conséquences, l'accroissement de ϵ'' et l'augmentation de la décroissance, comme l'ont montré nos expériences en fonction de la fréquence.

Groupons dans le tableau ci-dessous les résultats de ces expériences

Température d'adsorption en degrés C	$\Delta \epsilon' \%$	$\Delta \epsilon'' \%$	Abscisse minim. en cc/g		Retour à la valeur initiale en cc/g	
			ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
22	1,10	9,5	10	10	25	20
0	1,12	22,6	16	16	35	40
— 23	1,09	24,9	17	17	44	53
— 43	1,27	32	25	25	60	70
— 63	1,25	41	30	30	70	75

Le minimum de ϵ' coïncide avec celui de ϵ'' comme c'est toujours le cas pour les remplissages à l'air quoiqu'il subsiste une certaine indétermination à cause de l'éloignement des points.

La figure 77 représente les variations de ϵ' au cours de l'adsorption. Elles sont assez régulières puisque, comme nous l'avons vu dans nos expériences précédentes, la fréquence de mesure est au-dessus de la bande d'absorption électrique.

Les figures 78 et 79 montrent comment varient ϵ' et ϵ'' en fonction de la température. Les courbes sont tracées pour le gel pur puis lors de la fixation d'une certaine quantité d'ammoniac. Initialement, ϵ' décroît légèrement quand la température baisse, confirmant ainsi le déplacement de la bande vers des fréquences plus basses; il en est de même de ϵ'' qui augmente dans le même temps. Nous constatons ensuite une déformation croissante des courbes 78 qui présentent des irrégularités d'autant plus accentuées que la quantité d'ammoniac fixée se rapproche du minimum. Au delà de ce point les accidents s'atténuent pour finalement disparaître et la pente des courbes change de signe. On observe le même aspect sur les courbes 79 relatives à ϵ' mais l'effet est nettement moins accentué et la pente conserve le même sens.

L'interprétation de ces résultats ne saurait être simple, puisque que les comportements de ϵ' et ϵ'' ne sont pas régis par un temps de

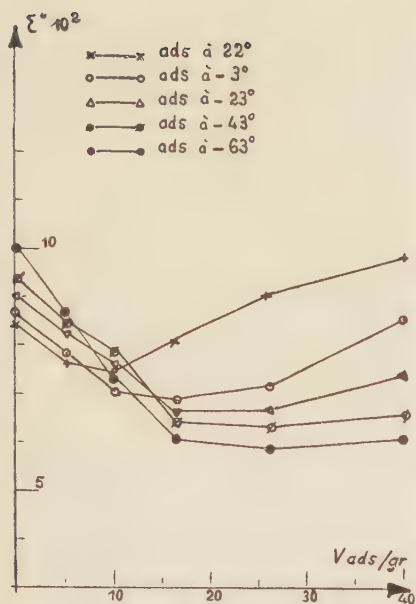


FIG. 76

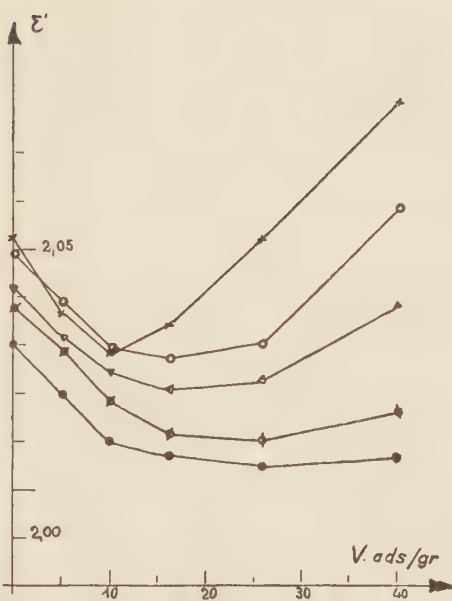


FIG. 77

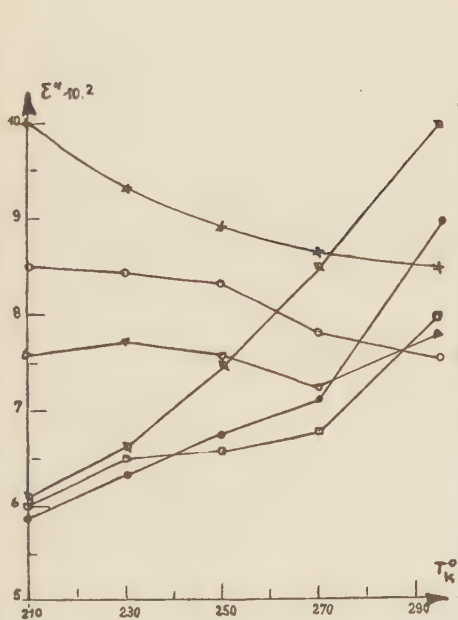


FIG. 78

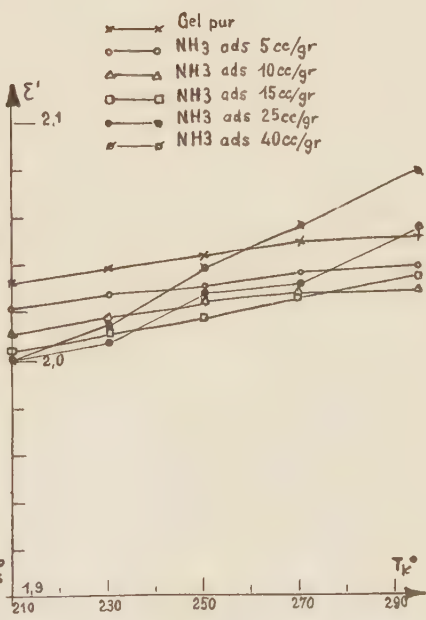


FIG. 79

relaxation unique. On peut cependant schématiser un peu en considérant les cas extrêmes et la figure 78 nous paraît particulièrement intéressante à cet égard. Tout d'abord, la décroissance continue de ε'' , lorsque la température s'élève, est conforme à ce que l'on peut attendre quand la fréquence de mesure est au-dessous du centre de la bande DEBYE. La relation de DEBYE s'écrit alors :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \sim \omega \tau$$

le temps de relaxation dépendant de la température par un terme en exp. (B/T). Ce résultat est donc tout à fait normal si la variation de ε'' avec la température peut être considérée, au moins qualitativement comme étant due à la bande que nous avons mise en évidence pour le gel pur, et qui est centrée sur la fréquence de 23 000 Mhz.

Parallèlement l'aspect de la courbe du même schéma 78, relative à l'adsorption de 40 cc/g d'ammoniac, qui traduit une croissance de ε'' avec la température, s'expliquerait si le phénomène était déterminé par un temps de relaxation unique τ' tel que $\omega \tau'$ soit nettement supérieur à l'unité pour la fréquence de mesure. Nous savons que la réalité est moins simple mais nous avons déjà remarqué que l'adsorption d'ammoniac accroît notablement les valeurs de ε'' pour les fréquences situées au-dessous de la bande d'absorption, confirmant ainsi qualitativement notre explication. La régularité de cette courbe permet d'ailleurs de supposer que les ions hydrogènes responsables d'absorption à 23 000 Mhz, ont été complètement neutralisés

Les autres schémas ne nous permettent pas d'obtenir des informations nouvelles. Toutefois, la figure 77 montre comment l'abscisse du minimum se déplace suivant la température à laquelle est faite la mesure et elle confirme bien que ce minimum ne peut pas définir un état physique du gel.

Il reste à examiner si les données ainsi recueillies peuvent nous amener à des conclusions d'ordre quantitatif, ce qui suppose le recours à un modèle moléculaire. Toute théorie ne peut être avancée qu'avec prudence en raison de la complexité du milieu étudié. Il nous semble cependant qu'étant donné l'interprétation que nous avons faite de la bande d'absorption du gel pur liée d'une part à la présence d'ions hydrogènes sur le gel, d'autre part à celle d'une quantité suffisante d'eau, on pourrait songer à un modèle du type de FRÖHLICH (réf. 13) avec une énergie de la forme de la fig. 80. La relaxation serait due au passage possible d'un proton de l'une à l'autre des deux positions d'équilibre d'une liaison hydrogène entre deux atomes d'oxygène; l'un de ces atomes appartenant au gel et l'autre, peut être, à l'eau liée. Ce modèle correspond à un temps de relaxation unique donné par la relation

$$\tau = \frac{\pi}{\omega_0} \cdot e^{H/k T}$$

où $\omega_0/2\pi$ est la fréquence d'oscillation OH qui est de l'ordre de $3\,000\text{ cm}^{-1}$. H est l'énergie de franchissement de la barrière de potentiel

et k la constante de BOLTZMANN. Pour retrouver la valeur de τ obtenue pour le gel pur il faut avoir H de l'ordre de 4,3 kilocalories par môle.

On peut essayer de confirmer cette valeur à partir des résultats acquis dans nos mesures à température variable. Dans l'approximation

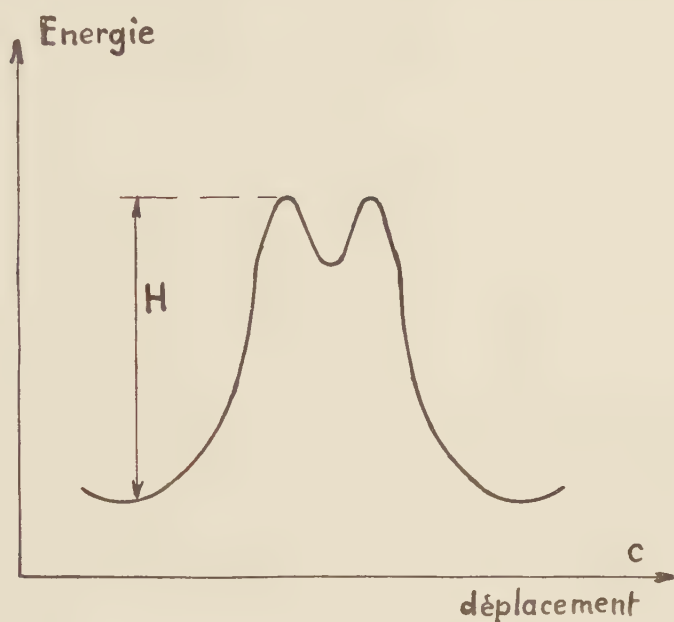


FIG. 80

faite, il suffirait de chercher la pente de la courbe : $\text{Log}_e \epsilon'' = f(1/T)$. On se heurte à la difficulté que ϵ'' n'est pas seulement conditionné par la bande puisque nous avons vu qu'un terme correctif difficile à définir, doit être introduit.

Ce modèle de FROHLICH permet d'exprimer la constante diélectrique par la formule de CLAUSIUS-MOSSOTI, soit

$$\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \frac{\mu^2}{3 k T}$$

N désignant le nombre d'ions H^+ par unité de volume. En prenant $N = 3,54 \cdot 10^{20}$ (nombre calculé à partir du minimum à 10 000 Mhz, en tenant compte du nombre de molécules d'ammoniac envoyées) on obtient alors : $\mu = 2,05$ D. Le moment apparent μ est donné par :

$$\mu = \frac{1}{2} e b$$

et en choisissant pour e la valeur de la charge élémentaire, on obtient : $b = 0,8 \text{ \AA}$, ce qui correspondrait à une distance entre les deux oxygènes liés, de l'ordre de $2,8 \text{ \AA}$, c'est-à-dire sensiblement ce que l'on peut attendre d'une liaison hydrogène.

Ces calculs n'ont évidemment qu'une valeur indicative. Nous pensons que leur intérêt est de montrer que le modèle considéré d'ions H^+ doués d'une certaine mobilité, est susceptible d'interpréter l'existence de la bande d'absorption centrée sur 23 000 Mhz, ce qui correspond également au domaine d'absorption de l'eau pure.

Il serait certainement intéressant de poursuivre l'étude diélectrique du gel pur vers le domaine des fréquences plus basses. En particulier, on pourrait examiner son comportement vers 1 khz car au voisinage de cette fréquence, certains auteurs ont mis en évidence une absorption caractéristique (réf. 39) quoique le traitement subi par leur gel de silice ne corresponde pas au nôtre.

CONCLUSION

Les recherches que nous avons entreprises sur la variation de permittivité du gel de silice lors de l'adsorption d'ammoniac, étaient destinées à étendre au domaine des hyperfréquences une étude effectuée antérieurement, au même laboratoire, par KHODADADI, à 3,2 Mhz.

Dès le début de ce travail, nous avons observé un phénomène nouveau : à savoir la décroissance de la permittivité lors de l'adsorption des premières fractions d'ammoniac. Ce comportement inattendu n'ayant pas été signalé jusqu'ici, nous avons d'abord craint une erreur expérimentale ce qui nous a conduit à travailler dans des conditions très précises et, en particulier, à construire un dispositif permettant le remplissage de la cellule entièrement sous vide pour que le gel, une fois dégazé, n'ait plus aucun contact avec l'air.

Le phénomène étant confirmé, nous avons essayé d'en chercher l'origine en variant soit la nature du gaz, soit celle du support, et nous avons ainsi établi que le comportement anormal observé est spécifique au gel de silice adsorbant un gaz qui possède une fonction basique (ammoniac, triméthylamine).

Pour interpréter le phénomène, il nous a fallu abandonner les mécanismes classiques (monocouche, adsorption par site, condensation capillaire) et nous avons considéré que la première phase de fixation de l'ammoniac était due à une réaction de neutralisation de fonctions acides présentes sur le gel de silice. Les expériences de purification et de préparation de gel au laboratoire sans intervention d'acide, puis la neutralisation du gel par traitement à l'acétate de potassium, nous ont permis de montrer que ces fonctions acides ne provenaient pas d'impuretés mais qu'elles étaient liées à la constitution même du gel de silice.

Ces résultats impliquant qu'une partie de l'eau présente sur le gel de silice doit être combinée à l'anhydride silicique pour donner lieu à un acide, nous avons dû entreprendre l'étude diélectrique du gel pur pour tenter d'élucider le mode de fixation de l'eau retenue. C'est ainsi que nous avons mis en évidence une très nette bande d'absorption électrique centrée sur 23 000 Mhz sans que pour autant les phénomènes puissent être décrits au moyen d'un temps de relaxation unique.

Nos recherches, poursuivies sur des gels ayant adsorbé des quantités croissantes d'ammoniac, montrent la disparition progressive de cette bande d'absorption électrique qui, de ce fait, doit être interprétée comme liée à l'acidité du gel et en constitue un moyen d'investigation.

L'importance de la contribution des hydrogènes acides du gel à l'absorption électrique implique une certaine liberté des ions H^+ , ce qui n'est possible que pour des fonctions acides forts. Nous sommes parvenus d'une autre manière à cette même conclusion en cherchant à rendre compte quantitativement de la décroissance de ϵ' et ϵ'' lors de l'adsorption d'ammoniac. Cette étude nous permet de conclure que le gel de silice doit être considéré comme possédant une distribution de fonctions acides forts.

D'autres expériences sur des gels dégazés à diverses températures, nous ont conduits à considérer l'eau de constitution du gel comme présente sous deux formes : l'une combinée et déterminant l'acidité du gel, l'autre jouant le rôle d'une véritable eau de cristallisation. Seule la première est active au point de vue absorption électrique dans le domaine de fréquence expérimenté; la seconde, comparable à la glace correspondant à un temps de relaxation trop élevée.

Nous avons alors cherché si l'adsorption d'eau sur le gel modifiait l'une ou l'autre de ces deux formes. Nous sommes arrivés à la conclusion suivante : l'eau ainsi fixée reste très labile comme le montre la facilité de désorption et elle ne se fixe irréversiblement que de façon négligeable. Par contre, elle accroît sensiblement la mobilité des ions H^+ déjà présents sur le gel, et contribue ainsi à en révéler l'existence.

Nous nous sommes enfin demandés si notre étude expérimentale pouvait fournir les bases d'une évaluation de l'acidité du gel. Bien que notre technique se soit révélée particulièrement fructueuse puisqu'elle conduit à une interprétation des résultats et qu'elle permet l'analyse de la fonction acide, il nous semble préférable, si l'on veut une estimation globale de l'acidité, de s'adresser à un domaine de fréquence beaucoup plus bas. Dans ce cas on opère très loin de la bande d'absorption électrique que nous avons mise en évidence et toutes les fonctions acides apportent alors la même contribution. Nous sommes donc amenés à proposer l'utilisation des résultats de KHODADADI en interprétant la première cassure de son « isotherme d'adsorption » d'ammoniac (au cours de la mesure de ϵ à 3,2 Mhz) comme correspondant à la neutralisation du gel. Remarquons également que cette première cassure coïncide avec une diminution sensible de la chaleur différentielle d'adsorption dans les expériences de BASTICK, fournissant encore une nouvelle confirmation de nos hypothèses. Il convient d'insister sur le fait qu'un tel dosage concerne exclusivement ce que l'on entend par acidité de surface, c'est-à-dire qu'il n'est relatif qu'aux groupements susceptibles d'intervenir dans l'adsorption ou la catalyse. L'intérêt de notre méthode est d'opérer dans des conditions semblables à celles d'utilisation, ce qui n'est absolument pas le cas pour des dosages en suspension dans un milieu aqueux (1).

En conclusion, nous avons mis au point une technique expérimentale précise qui nous a permis une étude détaillée des phénomènes d'adsorption. Nous avons simplement en vue l'étude de l'adsorption d'ammoniac et nous avons été conduits à des informations importantes

(1) On peut se rendre compte des différences apparues en examinant nos expériences de conductivité en phase liquide.

sur la constitution du gel, du moins en ce qui concerne l'eau fixée. Il semble très probable que notre méthode expérimentale serait susceptible d'être étendue à de nombreux autres cas et que des renseignements importants sur la nature des adsorbants et catalyseurs ainsi que sur leurs mécanismes, pourraient résulter de l'examen du comportement de la permittivité lors d'adsorptions simples ou successives de gaz possédant des fonctions basiques ou acides, ainsi que de l'étude de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BRUNAUER S., EMMETT P. M. et TELLER E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
- [2] LANGMUIR I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, 49, 1361 et *Phys. Rev.*, 8, 149, 1916.
- [3] KAMIYOSHI K. I., *Sc. Rep. Rito A* 1951, 3, 513
- [4] KURBATOV L. N., *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1948, 63, 557 *Zhur. Fig. Khim.*, 28 (1954).
- [5] MC INTOSH, R., JOHNSON H. S., HOLLIES N. et MC LOED L., *J. of Research B*, 25, 566, (1947).
- [6] MC INTOSH R., WALDMANN H., SNELGROVE J. A., *Can. J. of Chem.*, 31, 998 (1953).
- [7] MC INTOSH R., RIDEAL K., SNELGROVE F. et J. A., *Proc. Roy. Soc. A*, 208, 292, (1951).
- [8] J. LE BOT, *Thèse*.
- [9] G. KHODADADI, *Thèse*.
- [10] BARUCH J., LOW W., *Bull. Res. Council Israël*, 3, 31, (1953).
- [11] P. DEBYE, *Polar Molecules*, Dover Publ. (1929).
- [12] TRANS. FARADAY. Soc., *Discussion on Dielectrics*, 42 A (1946).
- [13] FRÖHLICH H., *Theory of Dielectrics*, Dielectric constant and Dielectric Loss Monographs on the Physics and Chemistry of Materials.
- [14] FELDEN Madeleine, *Thèse Chimie physique*.
- [15] FELDEN Marceau, *Thèse Chimie physique*.
- [16] MONTGOMERY, *Technique of Microwaves Measurements*, Massachusetts, Institute of Technology, Radiations Laboratory Series n° 11.
- [17] WIND M. and RAPAPORT H., *Handbook of Microwaves Measurements*, Vol. I et II. Polytechnic Institute of Brooklyn Microwaves Research Institute.
- [18] VON HIPPEL A. R., *Dielectrics and Waves*, John Wiley & Sons, Inc., New-York.
- [19] VON HIPPEL A. R., *Dielectrics Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New-York.
- [20] GOUDET G. et CHAVANCE P., *Ondes centimétriques, Lignes, Circuits, Antennes*, Chiron Edit.
- [21] Collection du Massachusetts Institute of Technology, Rad. Lab. Series principalement Tomes 8, 9, 10, 11.

- [22] BARLOW H. M. and A. L. CULLEN, *Microwaves Measurements*, Constable and Company LTD.
- [23] SLATER, *Microwave electronics*, D. Van Nostrand Co. Inc.
- [24] SLATER, *Microwave transmission*, Mc Graw Hill Book Co. Inc.
- [25] REICH, ORDUNG, KRAUSS, SKALNIK, *Microwave Theory and Technique*, D. Van Nostrand Co. Inc.
- [26] KING, *Measurements at centimeter Wavelength*, The Van Nostrand Series.
- [27] WHITE F. W. G., *Electro Magnetic Waves*, Methuen's Monographs on Physical Subject.
- [28] LAMONT R. L., *Wave Guides*, Methuen's Monographs on Physical Subject.
- [29] MORENO T., *Microwave transmission design Data*, Dover Public.
- [30] GINZTON E. L., *Microwave Measurement*, Mac Graw Hill Book Co.
- [31] BRILLOUIN L. et PARODI M., *Propagation des ondes dans les milieux périodiques* Masson.
- [32] BASTICK J., *Thèse*, Nancy 1958.
- [33] COLE K. S. and COLE R. M., *J. Chem. Phys.* 9, 341, 1941.
- [34] BARRIOL J., *Les Moments dipolaires*, Gauthier-Villars, 1957.
- [35] BOTTCHE C. J. F., *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publ. Co., 1952.
- [36] *Quarterly Review*, 8, 1954, p. 254.
- [37] *Handbuch der Physik*, Band XVII, Vol. XVII, Dielektika, 1956.
- [38] EISCHENS R. P. and W. A. PLISKIN, *Advancis in Catalysis*, 1958, p. 27.
- [39] FREYMAN, ROLLAND M. T., et BERNARD C. R., *Acad. Sciences* 232, 1951, 1098.
- [40] FOLMAN M. et YATES D. J. C., *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 54, Part 3, March 1958, p. 429.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DE LA MÉTHODE DE MESURE ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ

Chapitre I. — Choix de la méthode de mesure	7
Chapitre II. — Théorie de la méthode de mesure	10
Chapitre III. — Description de l'appareillage électronique. Techniques expérimentales	31
Chapitre IV. — Description de l'appareil à adsorption. Traitement du gel de silice (Discussion des Résultats expérimentaux). . .	43

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX INTERPRÉTATION

Généralités	49
Chapitre V. — Mise en évidence de la décroissance	52
Chapitre VI. — Étude du phénomène	54
Influence de la fréquence	54
Influence du gaz adsorbé	59
Influence de la température de dégazage du gel	64
Influence du support	71
Chapitre VII. — Étude du gel de silice pur en fonction de la fréquence.	80
Chapitre VIII. — Interprétation des résultats expérimentaux. . .	87

	Pages
Chapitre IX. — Autres expériences de justification	97
Adsorption de gaz chlorhydrique suivie d'ammoniac	97
Adsorption d'hydrogène suivie d'ammoniac	99
Adsorption de vapeur d'eau suivie d'ammoniac	100
Adsorption d'eau lourde	106
Chapitre X. — Étude diélectrique de l'eau présente sur le gel en fonction de la température de dégazage	107
Étude du vieillissement des gels	110
Chapitre XI. — Influence de la température d'adsorption	113
CONCLUSION	119
BIBLIOGRAPHIE	123

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Spectroscopie hyperfréquence.
Le spectre d'inversion de l'Ammoniac.

VU et APPROUVÉ

Nancy, le 27 juin 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. URION

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

G. MAYER

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY. — N° 778397-6-59.

DÉPOT LÉGAL : 2^e TRIMESTRE 1959 — PRINTED IN FRANCE

